

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto

Puunjalostustekniikan laitos

Seppo Issakainen

**KOIVUSULFAATTIMASSAN VALMISTUS MODIFIOIDUILLA KEITTO-  
PROSESSEILLA**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä  
tarkastettavaksi diplomi-insinööritutkintoa varten  
Espoossa 1.4.1995

TEKNILLINEN KORKEAKOULU  
Puunjalostustekniikan laitos  
Kirjasto

Työn valvoja

professori Johan Gullichsen

Työn ohjaaja

DI Raili Koponen



Tekijä ja työn nimi:

Seppo Issakainen

Koivusulfaattimassan valmistus modifioiduilla keittoprosesseilla

Päivämäärä:

1.11.1994

Sivumäärä: 125

Osasto:

Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto

Laitos:

Puunjalostustekniikan laitos

Professuuri:

Puu-23 Selluloosatekniikka

Työn valvoja:

Professori Johan Gullichen

Työn ohjaaja:

DI Raili Koponen

Diplomityön tavoitteena oli tutkia sulfidikonsentraation ja orgaanisen aineksen (mustalipeän) vaikutusta koivumassan ominaisuuksiin MCC-prosessin imeytysvaiheessa sekä H-tekijän ja alkaliannoksen merkitystä prosessissa. Työssä simuloitiin, H-tekijää ja keittolämpötilaa lukuunottamatta, MCC-prosessin tehdasoloja laboratoriokeittimellä. Osassa keitoista oli tarkoitus päästä alhaisiin kappalukuihin (15 tai alle). Sulfidikonsentraatiot säädeltiin viherlipeän avulla. Koesuunnittelussa käytettiin Taguchi-menetelmää.

Ilmakuivien ja märkien hakkeiden välinen keittymisero oli huomattava. Märkä hake penetroitui huomattavasti ilmakuivaa haketta paremmin. Ilmakuivan hakkeen soluseinämä oli kuivuessaan painunut kasaan, eikä sitä normaali pasutuksella/imeytyksellä saatu turpoamaan. Tämän seurauksena keittokemikaalit eivät päässeet kohteisiinsa. Käytetty tehdashake oli kuiva-aineeltaan 57-58 %, jolloin soluseinämä on turvonnut mutta solutilassa ei ole vettä, mikä on optimitilanne penetroitumiselle. Korkea penetroitumisaste oli yksi perusedellytys koivun keittämiseksi alhaisille kappaluvuille.

Keitoille asetettu kappalukutavoite saavutettiin ja osassa keitoissa päästiin 10-11 tasolle. Sulfidikonsentraation nosto imeytyksessä paransi keittosaantoa hiilihydraattien osalta 0,5-0,7 %. Rikin vaikutus keiton selektiivisyyttä parantavana tekijänä tuli olennaisesti esille. Kappaluvuissa ei tapahtunut muutoksia. Mikäli työssä käytettiin tarvittavia pitoisuuksia korkeampia konsentraatioita, ei sulfidi vaikuttanut enää jäännösligniinin määrään. Tapahtunut delignifikaatio on voinut myös olla niin nopeaa, että työssä käytettyjä suurempia konsentraatioita olisi tarvittu, jotta kondensoitumiselta olisi kokonaan välttytty. Jäännöslipoidien sulfidimäärästä ei voitu sanoa, kumpi vaihtoehto oli todennäköisempi. Mikäli HS<sup>-</sup>-ionit ovat keiton aikana päässeet loppumaan, voi 80 % jäännösligniinistä olla stabiloitunutta. Rikin puute reaktiivisyyshyökkäyksessä tulee haitallisimmin näkyviin juuri ligniinin keitonaikaisen stabiloitumisen mahdollistumisena.

Orgaanisen aineksen (mustalipeän) käyttö imeytyksessä nosti kappalukua ja alensi viskositeettia. Nämä johtuivat keiton diffuusionopeuden pienenemisestä ja lisääntyneestä jäännösligniinin määrästä. H-tekijän suhteellinen vaikutus viskositeettiin ja kappaan oli suurin verrattuna muihin keittotekijöihin. Ilman korkeita H-tekijöitä ei massoja pystytty keittämään alhaiseen kappaan. Pitkät keittoajat aiheuttivat tarvittavan kokonaiskemikaalimäärän huomattavan kasvun sekä keittosaannon alentumisen. Juuri saannon väheneminen nousi suurimmaksi ongelmaksi keitetäessä koivua alhaisille kappaluvuille. Korkean penetraatioasteen vuoksi alkaliannoksen nosto ei juurikaan vaikuttanut kappalukuun, mutta huononsi selvästi saantoa.

Imeytysvaiheen muuttujilla ei ollut vaikutusta ruskean massan paperitekniisiin ominaisuuksiin (kuidunpituus, ISO-vaaleus). H-tekijän nosto aiheutti hienoisen nousun ISO-vaaleudessa, muttei vaikuttanut saatavaan kuidunpituuteen.

Saatujen tulosten merkitsevyys laskettiin Labpartnerin ANOVA (Analysis of Variation) avulla. Käytetyt epäluottamustasot olivat välillä 1-5 %. H-tekijällä oli olennaisin vaikutus kappaluvun, viskositeetin ja keittosaannon keskiarvojen muodostamisessa. Alkaliannoksen vaikutus imeytyksessä näkyi viskositeetin ja kappaluvun keskiarvoissa sekä mustalipeän vaikutus hienoisesti kappaluvun ja viskositeetin keskiarvojen muodostamisessa. Sulfidikonsentraatiot eivät kyseisillä epäluottamustasoilla vaikuttaneet mihinkään saaduista mittauksen keskiarvoista. Varianssianalyyseissä saadut satunnaismuuttujan e arvot olivat alhaisia verrattuna käytettyihin epäluottamustasoihin, joten valittujen hallintasuureiden lisäksi ei keittotuloksiin vaikuttanut muita merkittäviä tekijöitä.

Signaali-kohinasuhteen perusteella H-tekijä oli ainut hallintasuure, jolla S/N-suhteen eroksi saatiin yli 1,5 dB. Tämä toteutui H-tekijällä kappaluvun osalla. H-tekijän vaikutus sekä tuloksien keskiarvoon että hajontaan oli oleellinen.



## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen Korkeakoulun Selluloosatekniikan Laboratoriossa Metsä-Sellu OY:n toimeksiannosta.

Työni valvojana toimi Professori Johan Gullichsen. Ohjaajina toimivat Diplomi-Insinöörit Raili Koponen, Vesa Mikkonen sekä Tekniikan Lisenssiaatti Jukka Ranua.

Haluan kiittää "Sellu-labran" henkilökuntaa tuesta, neuvoista ja materiaalista sekä erityisesti Mikko Sainiota avunannosta MCC-prosessin simuloinnissa. Suurin kiitos kuuluu kuitenkin Tohtori Kari Kolpolle, jonka neuvot ja ajatukset rikkikemiasta ovat tässäkin työssä osaltaan esillä. Yleisesti haluan kiittää Metsä-Sellun henkilökuntaa, joka on luonut motivoivan työskentelyilmapiirin ja jonka kanssa on ollut mukava tehdä yhteistyötä.

Suuri kiitos kaikesta kuuluu myös perheelleni ja ennen kaikkea Tiina Grönlundille, joka on ollut tukenani ja apunani työssäni.

Kaikkien teidän ansiostanne diplomityöstä tuli minulle erittäin opettava ja sitä oli mukava tehdä.

Otaniemessä

Seppo Issakainen



## SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO.....	8
----	---------------	---

### KIRJALLISUUSOSA

2.	LEHTIPUIDEN KOOSTUMUS, OMINAISUUDET JA RAKENNE.....	9
2.1	Lehtipuun rakenne.....	9
2.2	Lehtipuun ominaisuudet.....	13
2.3	Lehtipuun ligniini.....	15
2.4	Lehtipuun hiilihydraatit.....	18
2.4.1	Lehtipuun selluloosa.....	18
2.4.2	Lehtipuun hemiselluloosa.....	19
2.5	Lehtipuun uuteaineet.....	20
3.	PUURAAKA-AINEEN JA HAKEKON VAIKUTUS LEHTIPUUKUITOSSA.....	22
3.1	Hakkeen kemiallinen koostumus.....	22
3.2	Hakekokojakauden vaikutus.....	24
3.3	Hakelaadun vaikutus.....	27
3.4	Puun varastointi.....	28
3.5	Purun ja tikkujen vaikutus keittoon.....	29
4.	IMPREGNOINNIN VAIKUTUS LEHTIPUUKUITOSSA.....	30
4.1	Yleistä.....	30
4.2	Imeytymismekanismit.....	31
4.3	Imeytyskemikaalien vaikutus.....	31
4.3.1	Alkalin vaikutus imeytyksessä.....	31
4.3.2	Sulfiditeetin vaikutus imeytyksessä.....	34



5.	LEHTIPUUN DELIGNIFIOINTI - KEITON KEMIA.....	46
5.1	Yleistä.....	46
5.2	Keittokemikaalien vaikutus lehtipukeittoon.....	47
5.2.1	Alkaliannoksen vaikutus keittoon.....	47
5.2.2	Sulfiditeetin vaikutus keittoon.....	48
5.3	Keitossa tapahtuvia kemiallisia reaktioita.....	51
5.3.1	Hemiselluloosan reaktiot keitossa.....	51
5.3.2	Selluloosan reaktiot keitossa.....	52
5.3.3	Uuteaineiden reaktiot keitossa.....	53
5.4	Ligniinin liukeneminen keitossa.....	54
6.	SULFAATTIKEITON LISÄAINEET.....	56
6.1	Yleistä.....	56
6.2	Polysulfidi ja Antrakinoni.....	56
7.	LEHTIPUUN OMINAISUUDET PAPERIN VALMISTUKSESSA.....	59
7.1	Yleistä.....	59
7.2	Lehtipuusellun laatuvaatimukset hienopaperin valmistuksessa.....	60
7.3	Lehtipuun kuidun ominaisuudet paperin valmistuksessa....	60
7.4	Lehtipuumassan bulkki.....	62
7.4.1	Yleistä.....	62
7.4.2	Keittotekijöiden vaikutus bulkkiin.....	64
7.4.3	Valkaisun vaikutus bulkkiin.....	65
8.	KIRJALLISUUSOSAN YHTEENVETO.....	66



## KOKEELLINEN OSA

9.	KOKEELLISEN OSAN SUORITTAMINEN.....	71
9.1	Tavoite ja koesuunnitelma.....	71
9.2	Käytetty hake ja lipeät.....	72
9.3	Laboratoriokeittojen suoritus.....	76
9.4	Suoritettut määritykset.....	79
10.	LABORATORIOKEITTOJEN TULOKSET.....	79
10.1	6-paikkainen ilmahaudekeitin.....	79
10.1.1	Tavoite, lähtökohdat.....	79
10.1.2	Keittotulokset.....	80
10.2	Pakkokiertokeitto, MCC-keitto.....	82
10.2.1	Tavoite, lähtökohdat.....	82
10.2.2	Keittotulokset.....	83
10.3	Koesuunnitelman MCC-keitot.....	86
10.3.1	Tavoite, lähtökohdat.....	86
10.3.2	MCC-keittotulokset.....	90
10.3.2.1	Kappaluku.....	94
10.3.2.2	Keittosaanto.....	97
10.3.2.3	Viskositeetti.....	99
10.4	Paperitekniset ominaisuudet.....	100
10.4.1	Tavoite, lähtökohdat.....	100
10.4.2	ISO-vaaleus.....	100
10.4.3	Kuidunpituus.....	101
10.5	Koesuunnitelman tulosten tarkastelu.....	102
10.5.1	Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän optimointi.....	108
10.5.1.1	Hallintasuureiden valintamenetelmä....	108
10.5.1.2	Kustannuslaskenta.....	110
10.5.2	Signaali-kohinasuhde (S/N-suhde).....	114
10.5.3	Koesuunnitelman tulosten luotettavuus.....	116
10.5.4	Päätelmiä.....	119
11.	KOKEELLISEN OSAN YHTEENVETO.....	121

## LÄHDELUETTELO

## LIITTEET



## SYMBOLIEN JA LYHENTEIDEN SELVITYKSET

65/15/20      Alkalijako: imeytys/myötävirtavaihekeitto/vastavirtavaihekeitto

abs.k.      Absoluuttisen kuiva

Ø 24	Reikäseulan Ø 24 päälle jäänyt jae (kuvassa o 24)
Ø 19	Reikäseulan Ø 19 päälle jäänyt jae (kuvassa o 19)
Ø 13	Reikäseulan Ø 13 päälle jäänyt jae (kuvassa o 13)
Ø 6	Reikäseulan Ø 6 päälle jäänyt jae (kuvassa o 6)
Ø 3	Reikäseulan Ø 3 päälle jäänyt jae (kuvassa o 3)

EA      Tehollinen alkali (effective alkali)

## 1. JOHDANTO

Diplomityön kirjallisen osan tavoitteena oli vertailla yleisesti havu- ja lehtipuiden ominaisuuksia sekä perehtyä lehtipuiden ominaisuuksiin raaka-aineena ja massan valmistuksessa. Lisäksi selvitettiin lehtipuumassojen ominaisuuksia paperin valmistuksessa keskittyen bulkin muodostukseen. Erityistä huomiota kiinnitettiin sulfidin vaikutukseen impregnoinnissa ja keitossa. Kuituraaka-aineena havupuita Suomessa edusti kuusi ja mänty sekä lehtipuita lähinnä koivu.

Kokeellisen osan tavoitteena oli tutkia eri sulfidikonsentraatioiden vaikutusta koivumassan ominaisuuksiin MCC-prosessin imeytysvaiheessa. Lisäksi pyrittiin selvittämään mustalipeän vaikutusta imeytyksessä sekä yleisesti alkaliannoksen ja H-tekijän merkitystä MCC-prosessissa. Koesuunnitelman laatimisen perusteina oli simuloida MCC-prosessin tehdasoloja laboratoriokeittimellä, sekä päästää osassa keitoista alhaisille kappalukutasoille (15 tai alle). Ennen varsinaisen koesuunnitelman täytäntöönpanoa suoritettiin esikokeita, joiden perusteella lopullista koesuunnitelmaa muokattiin. Sulfidikonsentraatorajat valittiin siten, ettei tehdasviher-, valko- ja mustalipeiden lisäksi jouduttu käyttämään lisäaineita.

Tuloksien analysoinnissa käytettiin Taguchi-menetelmää, joka on esitelty liitteessä 2.



## 2. LEHTIPUIDEN KOOSTUMUS, OMINAISUUDET JA RAKENNE

### 2.1 Lehtipuun rakenne

Lehtipuut ovat kehittyneet solurakenteeltaan havupuita pidemmälle. Puusolun trakeidimaisesta perusmuodosta on kehittynyt johto-, tukki- ja varastoimistehtäviin erikoistuneita soluja, havupuiden solukon koostuessa suurimmaksi osaksi yhdestä solulajista. Eri lehtipuulajien solukoostumukset eroavat huomattavasti enemmän toisistaan kuin eri havupuulajien. Lehtipuiden puuaines koostuu seuraavista solulajeista /1/.

- Putkilot, jotka ovat suurionteloisia ja muodostavat johtosolukon.
- Puusyyt, jotka ovat paksuseinäisiä, ahdasonteloisia ja muodostavat tukisolukon.
- Tylppysolut, joita on sekä pitkittäistylppysoluja että ydinsädetylppysoluja ja muodostavat varastosolukon.
- Eri solujen välimuodot (trakeidit).

Putkiloiden, kuitujen ja tylppysolujen osuudet vaihtelevat lehtipuissa. Enemmistönä ovat yleensä kuidut, joita on esimerkiksi koivussa 65-75 % rungon poikkipinnasta (kuitu on yleisnimitys lehtipuun tukisolukolle eli puunsyille ja kuitutrakeidille) /2/.

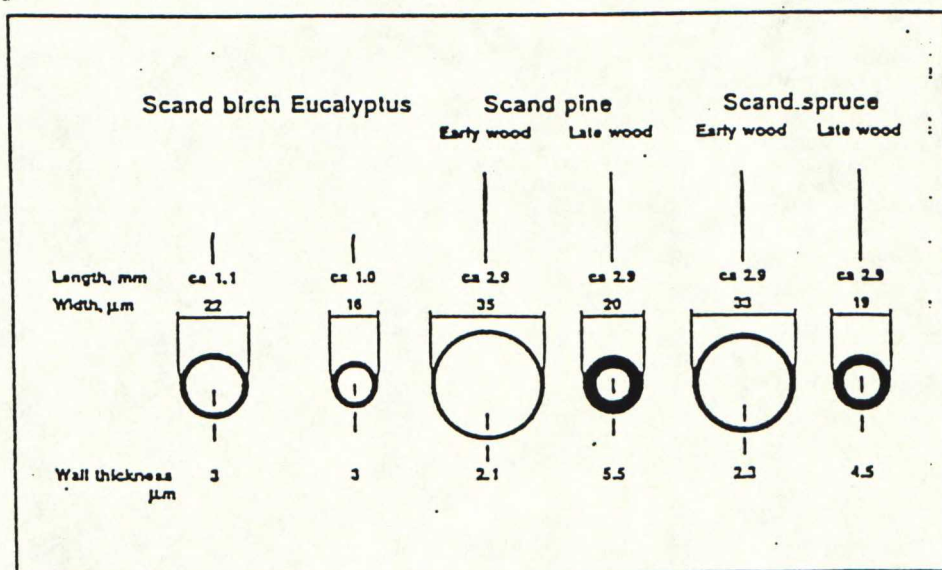
Putkilot ovat muodostuneet suurionteloisista soluista, joiden päätyseinät ovat osittain tai kokonaan hävinneet. Koivulla niiden osuus on noin 25 % puun tilavuudesta. Putkilosolut ovat havupuiden trakeidien kaltaisia elottomia, vettä ja ilmaa sisältäviä huokoisia soluja.

Lehtipuut muodostavat keväällä joko enemmän tai leveämpiä putkiloita kuin kesällä. Joissakin lehtipuissa putkilot täyttyvät vanhetessaan tyllleillä eli täytesoluilla, estäen nesteiden kuljetuksen. Koivun normaalipuussa ei esiinny tyllisoluja /2/.

Lehtipuiden kuitusolukon muodostavat puusyyt ja kuitutrakeidit. Puusyyt toimivat yksinomaan tukisoluina, kun taas kuitutrakeidit voivat osallistua myös veden kuljetukseen. Kuitutrakeidit sisältävät pihkahuokosia, joiden muoto vaihtelee pyöreästä rakomaiseen /1, 2/.

Lehtipuiden ydinsäteet sisältävät ainoastaan tylppysoluja. Niissä ei ole havupuissa tavattavia ydinsädetrakeideja. Ydinsäteiden leveys, korkeus ja esiintymistiheys vaihtelevat suuresti jopa samassa puussa. Ydinsäteiden osuus lehtipuilla (10-30 %) on huomattavasti suurempi kuin havupuilla (5-10 %) /2/.

Lehtipuiden solut ovat lyhyempiä ja kooltaan vaihtelevampia kuin havupuiden. Lehtipuiden soluista pisimpiä ovat puusyyt. Ne ovat pituudeltaan noin 1/3 ja leveydeltään noin 1/2 havupuun trakeideista. Kotimaisen koivun puusyyt ovat keskimäärin 1,1-1,2 mm pitkiä ja 0,015-0,030 mm paksuja /1, 3, 4/. Lehti- ja havupuukuitujen kokoero nähdään kuvasta 1.

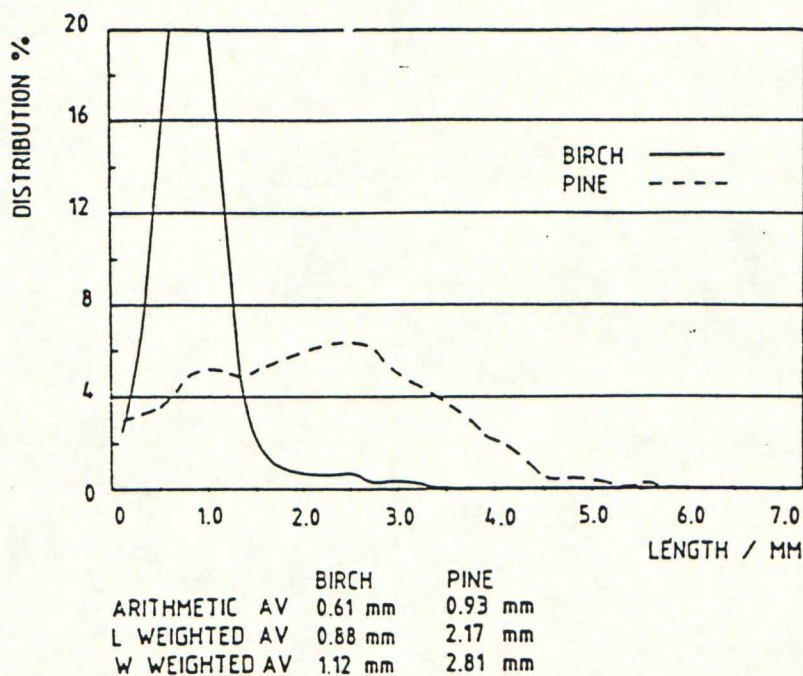


Kuva 1. Männyn ja koivun kesä- ja kevätpuukuitujen kokoerot /4/.



Kuvasta 1 nähdään, että havupuukuitujen halkaisija on selvästi suurempi kuin lehtipuiden. Tämä koskee varsinkin havupuiden kevät-puukuituja. Myös seinämän paksuudessa on eroja. Havupuiden leveillä kevätpuukuiduilla on jopa ohuimmat seinät kuin lehtipuilla, mutta kesäpuukuiduilla selvästi paksummat /4/. Kuidunpituus vaihtelee lehtipuilla rungon poikki- ja pituussuunnissa samaan tapaan kuin havupuilla /1/.

Koivun kuidunpituusjakauma puun eri osissa (runko, latva, oksat ja kanto) on pieni verrattuna havupuihin, joilla eri osien välillä on suuriakin eroja (mänty 0,8-5,0 mm, kuusi 0,8-5,5 mm, koivu 0,5-2,2 mm). Eri osien kuidunpituusjakaumat ja niiden vaihtelut heijastuvat osaltaan massoihin. Tämä on nähtävissä kuvassa 2, jossa on esitetty koivu- ja mäntymassan kuidunpituusjakaumat /4, 5, 6/.

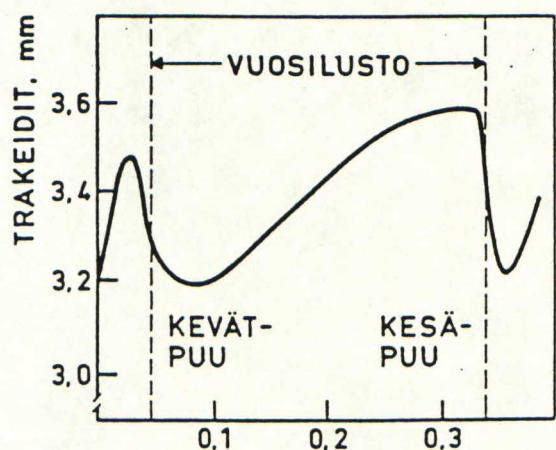


Kuva 2. Koivu- ja mäntymassan kuidunpituusjakaumat /4/.

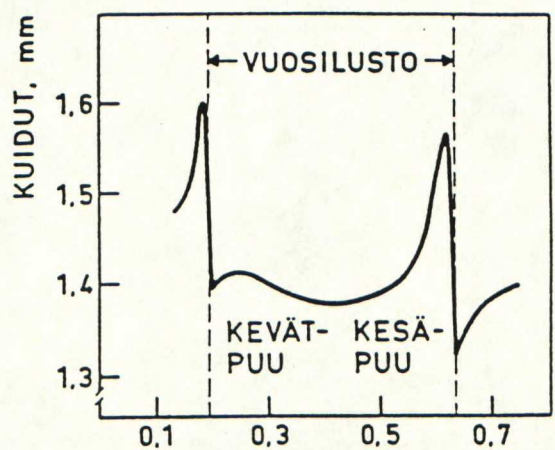
Lehtipuukuitujen pienempi koko ja heterogeenisuus antavat lehtipuumassoille monia erikoisominaisuuksia havupuumassoihin verrattuna. Toisaalta tämä on myös rajoittanut lehtipuiden käyttöä paperin valmistuksessa, jossa kuidun mitoille on annettu ensisijainen merkitys /1, 2/.

Koivun kuidunpituuteen vaikuttaa myös kasvunopeus. Hitaasti kasvaneet kuidut ovat pidempiä ja kapeampia kuin nopeasti kasvaneet. Tämä ero on huomattavissa esimerkiksi nopeasti kasvavan kevät- ja hitaasti kasvavan kesäpuun välillä (kuva 3) /1/.

Kuidunpituuden vaihtelu on havupuilla pienempi kuin lehtipuilla. Lehtipuiden kuitujen pituusvaihtelu lustossa on 15-80 % ja havupuiden trakeidien 12-25 %. /1/.



SÄTEITTÄINEN ETÄISYYS, mm  
MONTEREYNMÄNTY (Pinus radiata)



SÄTEITTÄINEN ETÄISYYS, mm  
KOIVU (Betula pubescens)

Kuva 3. Koivun ja männyn kuidunpituuden vaihtelu vuosilustossa kevät- ja kesäpuun välillä /1/.



Vanhetessaan puut muodostavat pidempiä kuituja kuin nuorena. Kuidunpituuden kasvu pysähtyy ja alkaa tasaantua männyllä ja kuusella, kun ne saavuttavat 60-100 vuoden iän. Koivulla täysi kuidunpituus saavutetaan jo noin 30 vuoden iässä /2, 7/.

## 2.2 Lehtipuun ominaisuudet

Puuaineen tiheys (puun uunikuiva paino / tuore tilavuus) vaihtelee huomattavasti saman puunrungon sisällä sekä pituus- että säteis-suunnassa. Tiheys on eri puulajeilla hyvin erilainen johtuen solukon rakenteesta ja uuteaineiden määrästä /8/. Kotimaisten puulajien eri osien tiheydet nähdään taulukosta 1 /5/.

Taulukko 1. Puulajien eri osien tiheydet (kg/m<sup>3</sup>) /5/.

	Mänty	Kuusi	Koivu
Runko	405	385	490
Latva	-	-	480
Oksat	435	590	480
Kanto	475	435	520
Juuret	475	435	480
Kuori	305	375	515
Neulaset	300	300	-

Puun ollessa nuori se tuottaa leveitä vuosilustoja, joiden tiheys on alhainen. Puun ikääntyessä se tuottaa tiheämpää puuainesta, kunnes puun tuleminen yli-ikäiseksi muuttaa tiheyden alenevaksi. Koivulla yli-ikäisyydestä johtuva tiheyden alenema alkaa myöhemmin kuin männyllä /9/.

Puuaineen tiheyteen vaikuttaa paitsi puun ikä myös kasvunopeus ja kasvupaikan maantieteellinen sijainti. Suomalaisten koivumassaa valmistavien tehtaiden välillä tehdyssä vertailussa maantieteellisten seikkojen ei havaittu vaikuttavan oleellisesti massojen ominaisuuksiin /10/. Hienoista koivusulfaattimassan vetolujuuden laskua saattaa olla huomattavissa pohjoiseen päin mentäessä /11/.

Monissa puissa rungon kuollut sisäosa (sydänpuu) eroaa toimivasta pintaosasta värin, pienemmän vesipitoisuuden, kovuuden ja uutepittoisuuden perusteella. Näillä eroilla on huomattava vaikutus massanvalmistuksessa. Vaikka koivun sisäosan solukkoa kuolee, ei näillä perusteilla koivulla ole erotettavissa varsinaista sydänpuuta. Tosin hienoinen kosteusero on huomattavissa koivun pinta- ja sisäpuun välillä /8/.

Reaktiopuu on yleisnimitys jälsin synnyttämälle suuntaussolukolle. Reaktiopuun osuus puun tilavuudesta saattaa olla useita prosentteja. Lehtipuilla reaktiopuusta käytetään nimitystä vetopuu.

Vetopuun kuitujen määrä on suurempi ja ne ovat paksuseinäisempiä kuin normaalipuussa. Sen selluloosapitoisuus on normaalia korkeampi ja ligniinipitoisuus pienempi. Koivulla vetopuun tiheys on noin 8 % suurempi kuin normaalipuulla. Keitettäessä vetopuusta massaa, saadaan massasta parempi saanto, mutta lujuusominaisuudet ovat heikot /2/.

Puuraaka-aineen suurimpia vikaisuuksia ovat havupuilla esiintyvä lylypuu ja erityisesti koivulla laho. Laho heikentää massan saantoa ja lujuusominaisuuksia.



### 2.3 Lehtipuun ligniini

Ligniini on aromaattinen verkkopolymeeri, joka muodostaa 15-35 % puun kuivapainosta.

Ligniinit luokitellaan kolmeen ryhmään rakenneyksiköiden mukaan /1/.

1. Guaiasyyliligniini, jota esiintyy havupuissa 24-33 %
2. Guaiasyylisyringyyliligniini, jota esiintyy lehtipuissa 16-25 %
3. Guaiasyyli-syringyyli-p-hydroksifenyylliligniini, jota esiintyy ruohoissa.

Ligniinin jakautumisen selvittäminen lehtipuissa on huomattavasti vaikeampaa kuin havupuissa johtuen erilaisista soluista ja ennen kaikkea ligniinityyppien eroista. Puun sisältämä ligniini on "inkrustoitunut" kuitujen välissä sijaitseviin välilamelleihin, jotka sisältävät 70-80 % ligniiniä, sekä kuitujen sekundääri-seinämään, jossa ligniinipitoisuus on noin 20 %. Sekundääri-seinämän paksuudesta johtuen se sisältää suurimman osan (70-80 %) puun kokonaisligniinistä. Ligniinin jakautuminen koivun soluissa on esitetty taulukossa 2 /2/.

Taulukko 2. Ligniinin jakautuminen koivun (*Betula papyrifera*) soluissa /2/.

Solu	Solun- osa	Ligniini laji	Tilavuus- osuus %	Ligniinin jakauma %	Ligniini pitoisuus %
Kuitu	S	Sy	73	60	19
	ML	SyGu	5	9	40
	CC	SyGu	2	9	85
Putkisolu	S	Gu	8	9	27
	ML	Gu	1	2	42
Tylppysolu	S	Sy	11	11	27

missä:

Sy = syringyylliligniini  
 SyGu = syringyyli-guaiasyylliligniini (1:1)  
 Gu = Guaiasyylliligniini  
 S = Sekundääriseinä  
 ML = Yhdistetty välilamelli  
 CC = Solun kulman välilamelli

Koivu sisältää kokonaismääräisesti selvästi vähemmän ligniiniä kuin mänty. Koivun kuituuntumispiste on ligniinin osalta (kappa 22-23) alempi kuin männyn (kappa 35-40) /1/. Taulukossa 3 on esitetty suomalaisten kuitupuiden sekä mänty- ja koivusulfaattimassan suhteellinen kemiallinen koostumus.



Taulukko 3. Suomalaisten kuitupuiden (% puun kuiva-aineesta) sekä koivu- ja mäntysulfaattimassan suhteellinen kemiallinen koostumus (% massasta) /4/.

Puulaji	Selluloosa %	Hemi- selluloosa %	Ligniini %	Uuteaine %
Kuusi	42	28	28	2
Mänty	42	26	27	5
Koivu	40	37	20	3
Sulfaattimassa				
Mäntysulfaattimassa	73,5	21	5,0	0,5
Koivusulfaattimassa	63,5	32	3,5	1,0

Taulukossa 4 on esitetty ligniinin jakautuminen puun eri osissa männyllä, kuusella ja koivulla. Koivulla ei ole havaittavissa suuria eroja eri osien välillä. Havupuilla on huomattavissa oksien selvästi suurempi ligniinipitoisuus verrattuna runkopuuhun /5/.

Taulukko 4. Puulajien eri osien keskimääräinen ligniinipitoisuus (p-%) /5/.

	Mänty ja kuusi	Koivu
	ligniini	ligniini
Runko	26-29	19-25
Latva	27-30	n.24
Oksat	29-37	n.26
Kanto	n.28	n.24
Juuret	n.31	n.25
Kuori -ulko	38-49	n. 2
-sisä	ei eroa	n.20
Neulas	27-37	-

Puun ikä vaikuttaa ligniinipitoisuuden pienenemisenä ytimestä pintaanpäin siirryttäessä /5/.

## 2.4 Lehtipuun hiilihydraatit

### 2.4.1 Lehtipuun selluloosa

Puun hiilihydraattien pääaines on selluloosa. Sen osuus koivusta on 40-41 % (mänty 41-42 %) puun kuiva-aineesta (taulukko 2) /4/. Valtaosa selluloosasta sijaitsee solun sekundääriseinässä ( $S_2$ ). Selluloosamolekyyli on kuidulle lujuutta antava komponentti. Taulukossa 3 on esitetty koivu- ja mäntysulfaattimassojen suhteellinen selluloosapitoisuus.

Taulukossa 5 on esitetty selluloosan jakautuminen puun eri osissa männyllä, kuusella ja koivulla. Koivulla ei ole havaittavissa suuria eroja eri osien välillä. Havupuilla on huomattavissa oksien selvästi pienempi selluloosapitoisuus verrattuna runkopuuhun /5/.

Taulukko 5. Puulajien eri osien keskimääräinen selluloosapitoisuus (p-%) /5/.

	Mänty ja kuusi	Koivu
	selluloosa	selluloosa
Runko	41-44	38-50
Latva	n.42	n.38
Oksat	29-32	n.37
Kanto	n.41	n.38
Juuret	n.41	n.39
Kuori -ulko	24-32	n. 4
-sisä	ei eroa	n.20
Neulas	29-40	-



Kesäpuu sisältää hieman enemmän selluloosaa kuin kevätpuu ja sen selluloosaketjujen pituus on suurempi kuin kevätpuukuiduilla. Run-  
gon sisällä selluloosapitoisuus pienenee tyvestä latvaa kohden sa-  
moin kuin kesäpuuosuus. Selluloosapitoisuus suurenee puun kasvun  
ohella ensimmäiset 15 vuotta, jonka jälkeen vaihtelut ovat pieniä  
/5/.

#### **2.4.2 Lehtipuun hemiselluloosa**

Lehtipuu hemiselluloosa eroaa suuresti havupuuhemiselluloosasta.  
Lehtipuulle tyypillisiä hemiselluloosia ovat glukuroniksyylaani ja  
glukomannaani sekä havupuille galaktoglukomannaani ja arabinoglu-  
kuroniksyylaani. Koivussa hemiselluloosaa esiintyy 27-39 % puun  
kuiva-aineesta. Koivun hemiselluloosasta suurin osa on glukuroni-  
ksyylaania (25-35 % puun kuiva-aineesta), jonka pitoisuus on suurin  
S<sub>2</sub>-kerroksessa. Koivun sisältämän glukomannaanin osuus on 2-5 %  
puun kuivapainosta /2,12/.

Koivu sisältää selvästi enemmän hemiselluloosaa kuin mänty  
(taulukko 3). Suuri hemiselluloosapitoisuus säilyy myös massan  
valmistuksessa, mikä antaa korkean saannon ja vaikuttaa massan  
ominaisuuksiin /4/.

Hemiselluloosat ovat sijoittuneet selluloosamikrofibrillien väliin  
vahvistaen liiman tavoin rakennetta. Hemiselluloosa- ja selluloosamolekyylien välillä ei katsota olevan kemiallisia sidoksia, mutta niitä yhdistävät vetysidokset ja van der Waalsin voimat. Osa hemiselluloosasta on sitoutunut ligniiniin kemiallisin sidoksien  
/2, 13/.

Taulukossa 6 on esitetty hemiselluloosan jakautuminen puun eri  
osissa männyllä, kuusella ja koivulla. Koivulla on huomattavissa  
runkopuun pienempi hemiselluloosapitoisuus verrattuna muihin osiin  
ja havupuilla oksien selvästi suurempi hemiselluloosapitoisuus  
verrattuna runkopuuhun /5/.

Taulukko 6. Puulajien eri osien keskimääräinen hemiselluloosapitoisuus (p-%) /5/.

	Mänty ja kuusi	Koivu
	hemiselluloosa	hemiselluloosa
Runko	22-27	27-29
Latva	25-28	n.39
Oksat	30-33	n.38
Kanto	n.28	n.39
Juuret	20-25	n.36
Kuori -ulko	20-25	n. 1
-sisä	ei eroa	n.51
Neulas	22-25	-

## 2.5 Lehtipuun uuteaineet

Pieni osa puun ainesosista voidaan uuttaa neutraaleilla liuottimilla. Näitä ainesosia kutsutaan uuteaineiksi. Ne sisältävät varsinaisen pihkan lisäksi erilaisia fenolisia yhdisteitä, joita ei lueta kuuluvaksi pihka-aineiden joukkoon /2/. Uuteaineiden katsotaan olevan hiilihydraattien muuttumistuotteita, jotka ovat syntyneet fotosynteesissä /14/. Taulukossa 3 on esitetty suomalaisten kuitupuiden uuteainepitoisuuksia sekä koivu- ja mäntysulfaattimassan suhteellinen uuteainepitoisuus.

Lehtipuun pihka koostuu rasvoista, vahoista ja steroleista. Pihkan fysikaalinen aksessibiliteetti on riippuvainen ydinsädeetylppysolujen huokoisuudesta ja solujen mekaanisesta stabiliteetista. Lehtipuilla ydinsädesolut ovat yhteydessä putkisoluihin /2, 4/



Rungon sisässä on todettu säännönmukaista pihkapitoisuuden vaihtelua. Latvan pihkapitoisuus on tyven pihkapitoisuutta korkeampi sekä pitoisuus kasvaa mentäessä pintapuusta ytimeen päin. Kasvupaikan maantieteellisellä sijainnilla ei ole vaikutuksia koivun uuteaineepitoisuuksiin /9/.

Taulukossa 7 on esitetty uuteaineiden jakautuminen puun eri osissa männyllä, kuusella ja koivulla. Havupuilla ei ole suuria eroja puun eri osien välillä. Koivulla on havaittavissa oksien selvästi suurempi uuteaineepitoisuus verrattuna runkopuuhun /5/.

Taulukko 7. Puulajien eri osien keskimääräinen uuteaineepitoisuus (p-%) /5/.

	Mänty ja kuusi	Koivu
	uuteaine (CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> )	uuteaine (CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> )
Runko	2	3
Latva	2-3	4
Oksat	2-3	5
Kanto	3-5	3-4
Juuret	3	2-4
Kuori -ulko	4	3-8
-sisä	ei eroa	2
Neulaset	9-15	-

### 3. PUURAAKA-AINEEN JA HAKEKON VAIKUTUS LEHTIPUUKUITOSSA

#### 3.1 Hakkeen kemiallinen koostumus

Sulfaattiprosessissa ovat keiton kannalta aktiivisia alkuaineita natrium ja rikki. Keitossa vaikuttavat kemikaalit natriumhydroksidi ja -sulfidi ovat näiden muodostamia yhdisteitä. Muut natriumin ja rikin yhdisteet ovat sulfaattiprosessissa tehottomia ja vaativat kemiallisen regeneroinnin tullakseen aktiiviseen muotoon. Lisäksi sulfaattiprosessissa tarvitaan kalsiumia, jonka hydroksidi reagoi kaustisoinnissa natriumkarbonaatin kanssa muuttaen tämän natriumhydroksidiksi. Näiden ohella sellunvalmistukseen tulee puuraaka-aineen, vesien ja kemikaalien mukana muita alkuaineita, jotka ovat yleensä prosessia haittaavia. Niiden määrät ovat pieniä tuleviin natrium- ja rikkimääriin verrattuina ja riippuvat puuraaka-aineen osalta saannosta sekä vesi- ja kemikaalikiertojen sulke-  
misasteesta /15/.

Uusien sulfaattisellutehtaiden kemikaalipäästöt ja tarvittavat kemikaalikorvaukset ovat niin pieniä, että haitallisten alkuaineiden osuudet ovat prosessiin tulevassa kokonaiskemikaalivirrassa aktiivisten kemikaalien osuuksiin verrattuna korkeita. Nämä ympäristösuojelulliset natrium- ja rikkipäästöjä vähentävät toimenpiteet johtavat kierroissa vallitsevan kemikaalitasapainon muuttumiseen nykyisestä. Tällöin myös raaka-aineen sisältämät alkuainemäärät saavat aikaisempaa suuremman merkityksen prosessissa /15/.

Koivuhakkeen kalium-, magnesium- ja kalsiumpitoisuudet ovat 15-25 % korkeampia kuin vastaavat pitoisuudet mäntyhakkeessa (taulukko 8). Epäorgaaniset, lämmön- ja aineensiirtoa hidastavat kerrostumat ovatkin yleisempiä tehtailla, jotka käyttävät runsaasti koivuha-  
ketta raaka-aineenaan /15/.



Koivun kuori sisältää hakkeeseen verrattuna keskimäärin 7-kertaisen määrän kalsiumia ja mangaania, 6-kertaisen määrän rautaa, 4-kertaisen määrän alumiinia sekä kaksinkertaisen määrän piitä, magnesiumia ja rikkiä (taulukko 8). Koska juuri kuori on suurimpana syynä epäorgaanisten aineiden pitoisuuksien nousuun prosessissa ja tästä aiheutuviin vaikeuksiin, on kuoren määrä koivuhakkeessa pyrittävä minimoimaan. Koivukuori sisältää mäntykuoreen verrattuna lisäksi enemmän kalsiumia ja mangaania mutta vähemmän rautaa, alumiinia, piitä ja magnesiumia (taulukko 8). Maantieteellisen kasvu- paikan mukaan koivun kuoripitoisuusprosentti kasvaa pohjoiseen päin samoin kuin lahon esiintyminen /15/.

Alkuainekoostumus vaihtelee puun eri osissa. Oksat ja viherosat (kuoren lisäksi) sisältävät runkopuuta enemmän epäorgaanisia aineita /15/.

Taulukko 8. Hakkeen ja kuoren keskimääräisiä alkuainepitoisuuksia (mg/kg) /15/.

Alkuaine	Tehdaskuori			
	Koivuhake	Mäntyhake	Koivu	Mänty
Kalsium	1190	998	7650	3000
Kalium	616	465	678	595
Rikki	328	152	445	475
Pii	324	390	635	4150
Magnesium	213	182	322	530
Mangaani	76	76	545	230
Rauta	21	24	129	1225
Alumiini	11	16	45	325

Hakkeen kalium- ja mangaanipitoisuudet vaikuttavat vastaaviin pitoisuuksiin lipeän kuiva-aineessa. Muilla alkuaineilla ei ole todettu vastaavaa yhteyttä /15/.

Puun ikä vaikuttaa sitoutuneisiin alkuainemääriin siten, että typpi-, kalium-, kalsium- ja fosforipitoisuudet ovat suurimmillaan aktiivisen kasvun aikana ja pienenevät selvästi puun iän lisääntyessä. Tällä seikalla on merkitystä koivusulfaattisellun valmistuksessa, mikäli prosessin raaka-aineena siirrytään käyttämään nuorempaa puuainesta (harvennuspuu) /15/.

Koivu sisältää enemmän tuhka-aineita kuin mänty ja kuusi. Koivun kokonaistuhkapitoisuus on n. kaksinkertainen verrattuna mäntyyn ja kuuseen. Kuusen kuoren tuhkapitoisuus on kuitenkin korkeampi kuin mänty- tai koivukuoren. Tuhkapitoisuus koivun ja männyn sisäkuoreissa on suurempi kuin ulkokuoreissa /15/.

Tuhkapitoisuus oksapuussa on huomattavasti korkeampi kuin runkopuussa. Samoin pienet ja elävät oksat sisältävät tuhka-aineita enemmän kuin isot ja kuolleet oksat /15/.

Fosforia koivu sisältää mäntyyn ja kuuseen verrattuna kymmenkertaisen määrän /15/.

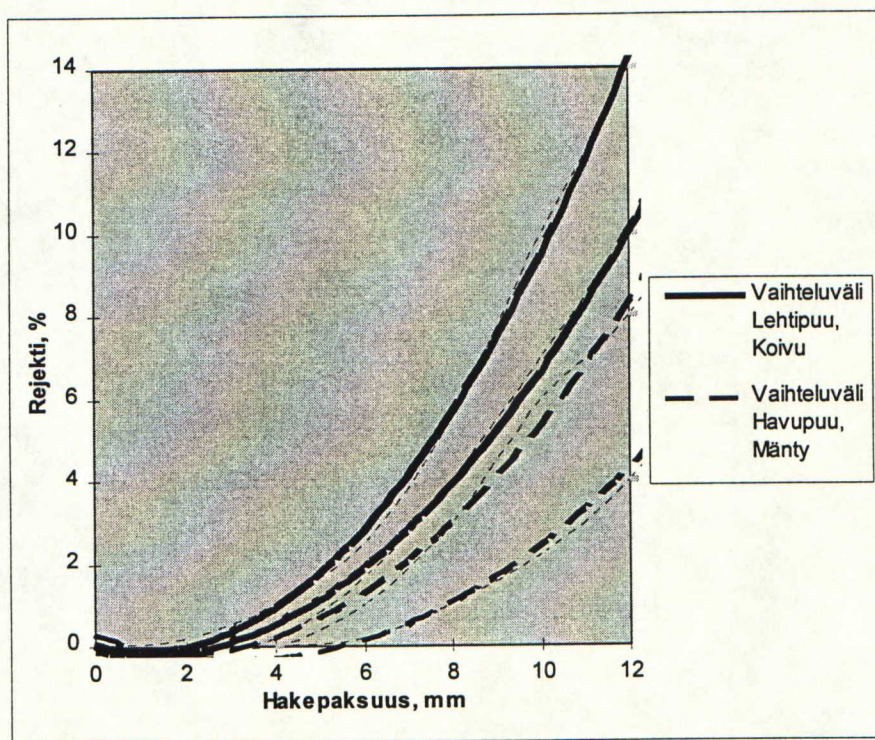
### **3.2 Hakekokojakauman vaikutus**

Jotta hakkeen kuituuntuminen tapahtuisi mahdollisimman täydellisesti keiton jälkeen, vaaditaan hakkeelta tiettyjä maksimimittoja. Hakkeen eri dimensiot ovat pituus, leveys ja paksuus. Puumorfologisista ja fysikaalisista syistä johtuen kriittisin näistä mitoista on paksuus. Nykyisten sulfaattihakkeen laatuvaatimusten mukaan hakkeen paksuus ei saa ylittää 8 mm:ä. Suositeltava hakepituus sulfaattikeitossa on 15-25 mm.

Keitetäessä laboratoriossa sulfaattimenetelmällä 2, 5 ja 8 mm paksuja eri lehtipuulajien hakkeita hakepituuden ollessa 15 tai 25 mm havaittiin, että delignifioituminen on tehokkainta hakkeella, jonka paksuus on 2 mm ja pituus 15 mm. Hakkeen optimipaksuudeksi tutkimuksessa saatiin 2-4 mm, ja 6 mm paksummat hakkeet tulisi murskata ennen keittoa /16/.



Lehtipuilla hakkeen paksuus tulee olla hieman alhaisempi kuin havupuilla. Koivun tehdashakkeella rejektin määrä nousee selvästi, kun hakepaksuus ylittää 6 mm ja havupuilla 8 mm (kuva 4). Tehdshakkeen paksuuden korkeampaan ylärajaan vaikuttavat hakkeen suurempi pinnan karheus ja suurempi murtumien määrä verrattuna laboratoriohakkeisiin. Tällöin imeytymisominaisuudet paranevat ja paksuuden yläraja nousee /17/.



Kuva 4. Lehti- ja havupuiden rejektimäärät hakepaksuuden funktiona /17/.

Massanvalmistuksen kannalta, vaaditaan hakekokojakaumalta lähinnä tasaisuutta. Tämä tarkoittaa sitä, että yli- ja alisuurien partikkeleiden määrä olisi mahdollisimman pieni, ja ettei hakekokojakauma vaihtelee runsaasti ajan funktiona /17/.



Hakkekoko vaikuttaa keittimen pakkautumistiheyteen (kiinteän puun osuus haketilavuudesta), joka pienenee kun hakkeen pituuden suhde paksuuteen kasvaa. Keskimääräisen tiheyden vaihdellessa suotautumisvastus muuttuu ja lämmön sekä kemikaalien siirtyminen keittimessä on epätasaista /18/.

Koivu pakkautuu tiheämpänä puuna selvästi paremmin kuin mänty. Kottimaisten puulajien keskimääräiset tehdashakkeista mitatut tiheydet on esitetty taulukossa 9. Pakkautuminen tulee ottaa huomioon erityisesti vaihtoja suorittavilla Kamyr-keittimillä. Hakkeen kosteudella on pieni vaikutus pakkautumistiheyteen. Kuivempi hake pakkautuu märkää haketta paremmin, sillä hakepalasten kitka on pienempi kuivalla kuin kostealla hakkeella /18/.

Taulukko 9. Suomalaisten puulajien keskimääräiset tehdashakkeista mitatut tiheydet ( $\text{kg/m}^3$ ) /8/.

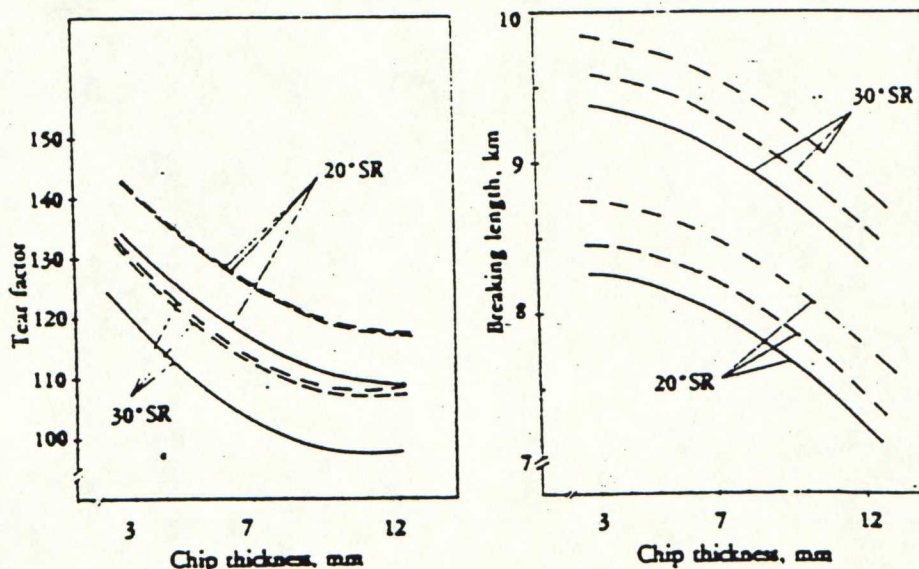
Mänty	390
Kuusi	360
Koivu	470

Samoissa keitto-olosuhteissa ohuet hakepalat keittyvät nopeammin kuin paksut. Paksuilla hakkeilla delignifioituminen pysähtyy suuremmalle kappalukutasolle kuin ohuilla hakepaloilla, jolloin seurauksena on enemmän keittymätöntä puuta, eli rejektiä. Hakepituuden vaikutukset keittymiseen ovat samankaltaiset kuin paksuuden mutta vähäisemmät. Rejektimäärään hakepituudella ei ole merkittävää vaikutusta /11/.

Massan veto- ja repäisylujuudet huonontuvat hakkeen paksuuntuessa (kuva 5). Hakepituus vaikuttaa niihin keskimääräisen kuidunpituuden välityksellä /11/.



Keittonesteen pH vaikuttaa osaksi siihen, mitkä hakepalan dimensi-  
ot ovat merkittäviä keittokemikaalien imeytymisen kannalta. Hyvin  
alkalinen keittoneste imeytyy yhtä nopeasti hakepalan kaikkiin  
suuntiin, joten hakepalan paksuus pienimpänä dimensiona on ratkai-  
seva keiton onnistumiselle /11/.



Kuva 5. Hakepaksuuden ja -pituuden vaikutus repäisy- ja vetolujuu-  
teen (kappa 40, tehollinen alkaliannos 22 % NaOH). Hakepituudet  
16, 24 ja 33 mm /11/.

Ohuesta hakkeesta valmistetun massan viskositeetti on suurempi  
kuin paksusta hakkeesta valmistetun massan, kun massat on keitetty  
samaan kappalukuun. Hakepituuden vaikutus viskositeettiin häviää  
keitettäessä normaalia valkaistavaa massaa /11/.

### 3.3 Hakelaadun vaikutus

Sahanhake on verrattavissa kuitupuuhakkeeseen, sillä se on pääasi-  
assa haketta kuitupuun pintapuusta. Sahanhake keittyy sulfaatti-  
prosessissa jonkin verran kuitupuuhaketta nopeammin, koska sen sy-  
dän- ja oksapuupitoisuudet ovat pienempiä. Suuremman tiheyden ja  
kesäpuupitoisuuden vuoksi saadaan sahanhakkeesta hieman parempi  
saanto /5/.

Sahanhakemassalla on parempi repäisylujuus kuin kuitupuuhakemassalla, koska se koostuu enimmäkseen pintapuusta, jonka kuidut ovat pidempiä kuin sydänpuun kuidut. Sahanhake myös keittyy hieman nopeammin kuin kuitupuuhake /5/.

### 3.4 Puun varastointi

Koivua varastoidaan puutavarana metsissä, vedessä tai tehtaan puukentällä. Haketta varastoidaan lähinnä siiloissa tai hakekasoissa. Yleisin tapa koivukuitupuun varastoinnissa on puun säilyttäminen kuorimattomana pinossa. Hakesiilojen rakentaminen on kallista, jonka vuoksi haketta varastoidaan tehtaalla lähinnä vain puskurivarastoissa /19/.

Kuorellisen ja aisatun puun tiheys laskee vuodessa 15-20 kg/m<sup>3</sup>. Kuoritun puun tiheys säilyy käytännössä ennallaan. Kuorellisesta puusta häviää rumpukuorinnassa puuainesta 5-7 % 0,5-1,5 vuotta kestäneen varastoinnin seurauksena. Keiton saantoa varastointi hieman pienentää /19/.

Varastoitaessa koivuhaketta sen ligniinipitoisuus nousee ksylaanipitoisuuden sekä uuteainepitoisuuden laskiessa. Puuainehäviöt hakekasassa tapahtuvat suurimmaksi osaksi varastoinnin alkuaikoina. Ainehäviö hakekasavarastoinnissa on noin 1 % varastointikuukautta kohden varastoinnin alkuaikoina. Eräässä tutkimuksessa massan saantotappioksi on 8 kuukauden varastoinnin vaikutuksesta saatu noin 2,6 %. Varastoinnissa happamuuden ja lämmön nousu tummentavat puuta ja tekevät sen vaikeammin keitettäväksi, sillä osa keiton NaOH:sta kuluu hakkeen neutraloimiseen /11, 18, 19/.

Koivuhakkeella on taipumus murentua kuljetuksen aikana enemmän kuin mäntyhakkeella. Tällöin purun ja tikkujen osuus hakkeessa kasvaa.



### 3.5 Purun ja tikkujen vaikutus keittoon

Haketuksessa syntyy aina hienoaainetta, purumaista haketta ja liian suurta haketta, joiden määrä riippuu raaka-aineesta ja haketusoloista. Massanvalmistuksen sekä prosessin kannalta ne ovat haitaksi, eikä niiden syntymistä voida estää /5/.

Purulla sekä tikuilla on suuri ominaispinta-ala pienen partikkeli-kokonsa takia. Suuresta ominaispinta-alasta johtuen keittonesteen impregnoituminen on nopeaa. Suurella puru- ja tikkumäärällä nopeasta imeytymisestä seuraa vapaan nestemäärän pieneneminen ja alhaisen neste/puusuhteen muodostuminen. Tällöin voi liuenneen ligniinin konsentraatio nousta keittonesteessä nopeasti korkeaksi. Korkeampi neste/puusuhte ja alkaliannos vähentävät keittonesteen korkean ligniinipitoisuuden aiheuttamia haitallisia vaikutuksia /20, 21/.

Puru sekä tikut keittyvät nopeammin pienen kokonsa vuoksi kuin hake. Niiden määrän kasvaessa keitossa kuluu enemmän alkalia yli-keittyamisen vuoksi ja tapahtuu saantohäviöitä. Myös epäorgaanisen aineksen määrä mustalipeässä kasvaa, jolloin sen lämpöarvo pienenee. Tällöin soodakattilan ominaishöyryntuotanto alenee /21/.

Jos purua ja tikkuja on paljon, on niillä taipumus paakkuuntua keittimessä, jolloin lipeä ei pääse kunnolla virtaamaan ja saattaa tapahtua keittimen paisuntasihtien tukkeutumista. Lisäksi liian suuren täyttöasteen vuoksi voi pesuvyöhykkeessä tapahtua holvautumista, mikä on pesutuloksen kannalta erittäin haitallista. Puru on myös hyvä eriste, mikä vaikuttaa erityisesti lämmönsiirtoon /20, 21/.

5-15 % purun osuus ei vielä sanottavasti vaikuta paperin lujuusominaisuuksiin. Suurempi määrä aiheuttaa kuidunpituuden pienenemistä, jolloin massan lujuusominaisuudet pienenevät. Paperin bulkki, pinnansileys, imukyky ja painatuskelpoisuus paranevat purun osuuden lisääntyessä massassa. Paperikoneella paperin pohjanmuodostus ja vedenpoisto paranevat purun lyhyemmän kuidunpituuden vuoksi /21/.



#### 4. IMPREGNOINNIN VAIKUTUS LEHTIPUUKKEITOSSA

##### 4.1 Yleistä

Sellun keitossa poistetaan natriumhydroksidin ja -sulfidin avulla puusoluja toisiinsa sitova välilamelliligniini. Tällöin pyritään liuottamaan mahdollisimman vähän hiilihydraatteja prosessin taloudellisuuden ja massan laadun parantamiseksi. Jotta tämä onnistuu, on veteen liuenneet kemikaalit saatava kohteisiin, joissa keitto-reaktioiden toivotaan tapahtuvan. Tämä edellyttää hakkeen läpikotaista imeyttämistä keittoliuoksella /22/.

Sulfaattikeitossa käytettävä hake sisältää runsaasti ilmaa, joka tulee poistaa ennen impregnointia. Höyrykäsittely on nykyisistä menetelmistä teknisesti suositeltavin tapa. Höyrykäsittelyssä hakkeen sisällä oleva ilma laajenee lämmitessään ja poistuu. Lämpölaajenemisen avulla saadaan poistettua noin 25 % hakkeen sisältämästä ilmasta.

Massan rejektimäärää voidaan tehostetun imeytyksen avulla vähentää noin puoleen alkuperäisestä ja viskositeettia parantaa 5-10 %. Lopputulos on sitä parempi mitä voimakkaampaa menetelmää käytetään ja mitä kauemmin se kestää. Tällöin keittokemikaalit saadaan tunkeutumaan syvälle hakkeeseen.

Eri imeytyskäsittelyt voidaan jakaa kemikaalikoostumuksen mukaan mustalipeä-, valkolipeä-, ja viherlapeäimeytykseen. Näistä valkolipeäimeytykseen luetaan WLI- ja MCC-menetelmä ja mustalipeäimeytykseen RDH- ja Super Batch-menetelmä. Näillä kaikilla menetelmillä pyritään sulfaattikeiton homogeenisuuden parantamiseen.



## 4.2 Imeytymismekanismit

Hakkeen impregnoituminen keittoliuoksella jaetaan kahteen vaiheeseen: penetraatioon -luonnolliseen ja pakotettuun- sekä diffuusiioon. Penetraatiolla tarkoitetaan keittonesteen tunkeutumista puun solujen ontelotilaan. Jos ulkoista paine-eroa ei ole, tapahtuu penetraatio kapillaarivoimien vaikutuksesta, jolloin puhutaan luonnollisesta penetraatiosta. Paine-eron vaikuttaessa puhutaan pakotetusta penetraatiosta. Diffuusiiossa liuenneet keittokemikaalit ja reaktiotuotteet liikkuvat laimeamman liuoksen suuntaan väkevyys-erojen vaikutuksesta /1, 23/.

Penetraatio tapahtuu kuitujen pituussuuntaan 50-200 kertaa nopeammin kuin poikkisuuntaan. Alkalinen keittoliuos penetroituu nopeammin kuin hapan. Tämä johtuu keittoliuoksen korkeammasta pH:sta, joka turvottaa soluseinämää ja muuttaa sen rakennetta /23/.

Lehtipuilla penetraatio tapahtuu pääasiassa putkiloiden välityksellä, joihin neste normaalisti pääsee vain diffundoitumalla. Tämän seurauksena diffuusionopeus koivuhakkeella on selvästi suurempi kuin mäntyhakkeella /23/.

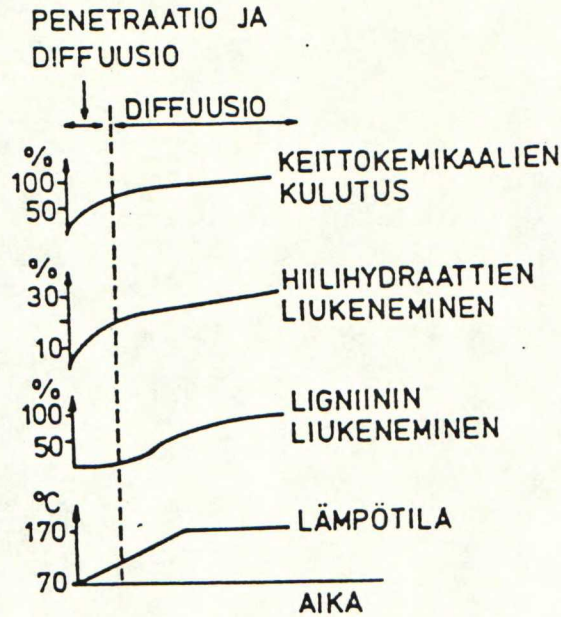
Kevätpuulla on suuremmat soluontelot ja ohuimmat seinämät kuin kesäpuulla. Tämän seurauksena kevätpuu penetroituu kesäpuuta paremmin. Veto-, reaktio- ja oksapuu ovat normaalia puuta tiheämpiä ja penetroituvat sen vuoksi hitaammin /23/.

Käytännössä hakkeen imeytymiseen, lähinnä siis penetroitumiseen, voidaan vaikuttaa lämpötilalla, paine-erolla, liuoksen konsentraatiolla ja ilman poistamisella hakkeesta.

## 4.3 Imeytyskemikaalien vaikutus

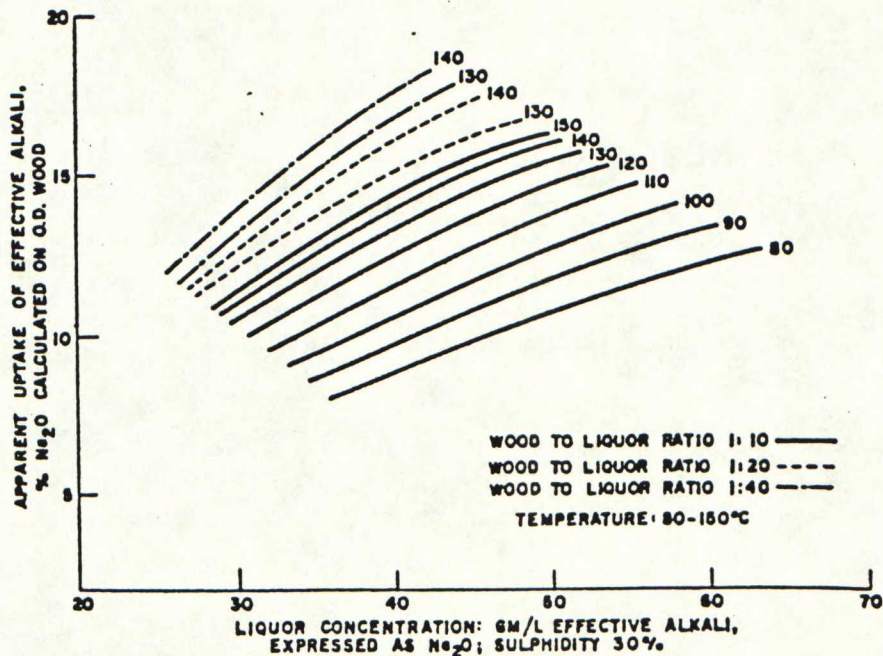
### 4.3.1 Alkalin vaikutus imeytyksessä

Sulfaattikeiton aikana suurin osa alkalista kuluu hiilihydraattien reaktioihin keiton alkuvaiheessa. Ennen varsinaisen delignifioinnin alkua on alkalista kulunut 65-75 % (kuva 6) /23/.



Kuva 6. Imeytyminen, kemikaalien kulutus sekä hiilihydraattien ja ligniinin liukeneminen keiton aikana /23/.

Impregnointiliuoksen alkalikonsentraation ja neste/puu-suhteen nostaminen parantavat alkalin imeytymistä lähes lineaarisesti (kuva 7) /23/.



Kuva 7. Alkalin imeytyminen liuoskonsentraation funktiona sekä lämpötilan ja neste/puu-suhteen vaikutus /23/.



Imeytynyt alkali on puun sisällä ja pinnalla kolmessa muodossa /23/:

1. Liuenneena nesteeseen, joka täyttää kapillaarit ja solujen välit.
2. Adheroituneena hakkeen pinnalle.
3. Imeytyneenä puun ainesosiin.

Katsottaessa korkean alkalipitoisuuden vaikutusta imeytyksessä, voidaan vertailla WLI-menetelmästä saatavaa massaa konventionaali-seen keittoon /24, 25, 26/:

- Massa keittyy tasaisemmin ja tuloksena on vähemmän rejektiä.
- Massan viskositeetti on samalla tasolla referenssimassan kanssa.
- Valkaisemattoman massan paperitekniset ominaisuudet eivät juurikaan eroa referenssimassojen kanssa.
- Saanto on 0,5-1,0 % korkeampi verrattuna konventionaaliseen keittoon. (Parempi saanto saadaan osaksi lämpötilan nopealla nostolla, jolloin ohitetaan epäselektiivinen uutosvaihe)
- Jauhatuksessa massan murtotyöindeksi kehittyy hitaammin verrattuna referenssimassaan.
- Massan repäisyindeksi on hieman alhaisempi verrattuna referenssimassaan.
- Valkaisemattoman massan tiheys ja ilmanläpäisyvastus ovat alhaisempia kuin referenssimassalla.

Tehdasmäntyhakkeilla on laboratoriovuokeitoissa saatu erilaisilla valkolipeäesi-imeytyksillä yleisesti 2-3 % korkeampi lajiteltu saanto verrattuna konventionaaliseen vuokeittoon. Näillä massoilla on ollut referenssimassaan verrattuna 10-15 % alemmat repäisylu-juudet. Valkolipeä esi-imeytyksellä saatiin erittäin tasaisesti keittynyttä massaa, jonka rejektimäärät olivat hyvin alhaiset käytettäessä myös epätasaisempaa haketta kuin vertailukeitoissa /24, 25, 26/.



#### 4.3.2 Sulfiditeetin vaikutus imeytyksessä

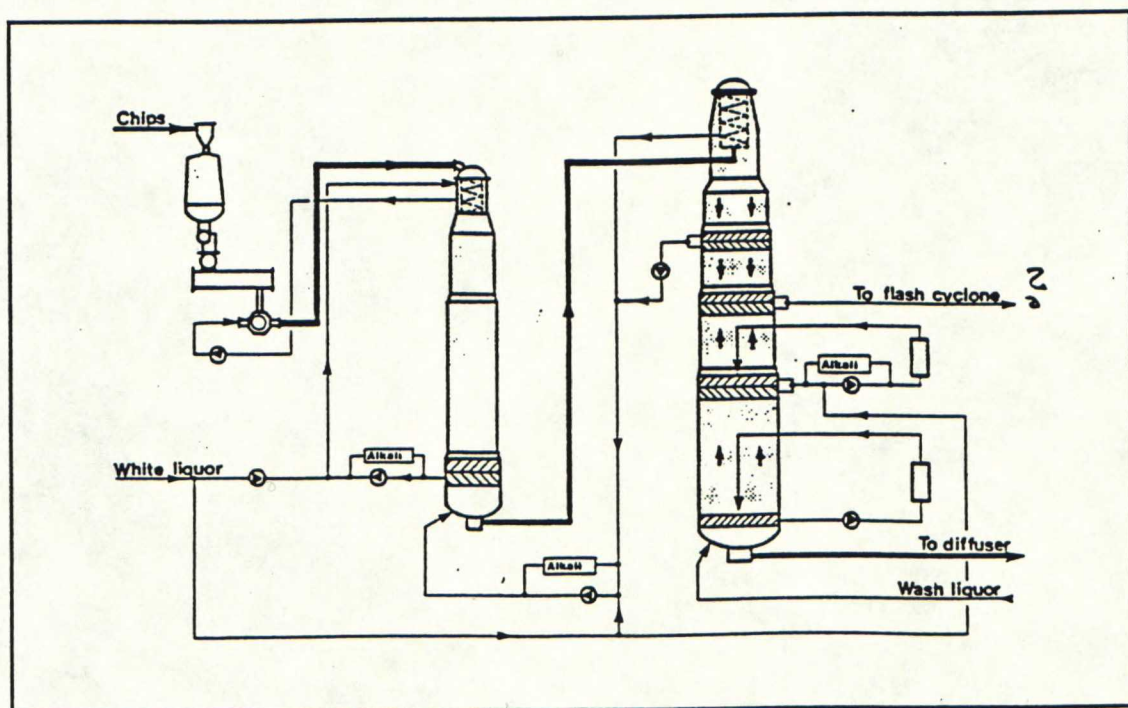
Sulfidi on valkolipeässä vetysulfidin [HS-] muodossa. Imeytyksessä/keiton alkuvaiheessa vapaa vetysulfidi reagoi puun orgaanisten aineiden ja ligniinin kanssa, jolloin se sitoutuu reaktiotuotteisiin alkudelignifioitumisen ajaksi. Tällöin vetysulfidin määrä putoaa erittäin alhaiseksi ja voi hidastaa delignifioitumista bulkkivaiheessa.

RDH-menetelmässä (eräkeitto) on nostettu sulfiditeettia keiton alussa mustalipeäimeytyksellä huomattavasti. Tällöin hake on alkuvaiheessa tekemisissä jopa 4-5 kertaa suuremman sulfiditeetin kanssa verrattuna konventionaaliseen keittomenetelmään samoissa olosuhteissa. Korkea sulfiditeetti on nopeuttanut bulkkivaiheen reaktionopeutta ja vähentänyt keiton loppuvaiheen vaikeasti poistettavan jäännösligniinin määrää. Tämä muutos on sekä parantanut että nopeuttanut keiton selektiivisyyttä, jolloin keittoaika on lyhentynyt noin 15 % ja RDH-massojen lujuudet ovat parantuneet 5-10 %. Tosin lujuuksien paraneminen on arveltu prosessissa käytettävän kylmäpuskun ansioksi. Massojen saanto on samaa luokkaa konventionaalisiin massoihin verrattuna /24, 25/.

MCC-menetelmän (vuokeitto) periaatteena on korkeampi [HS-]-pitoisuus keiton alussa sekä alhainen ligniinin ja sulfidi-ionien määrä keiton lopussa. Pyrkimys on myös tasaisempaan ja alempaan alkali-konsentraatioon keiton kaikissa vaiheissa verrattuna konventionaaliseen keittoon. Periaatteet ovat hieman ristiriidassa toisiinsa nähden, sillä [HS-]-pitoisuutta ei voi nostaa tietyn pisteen jälkeen nostamatta [OH-]-pitoisuutta. Jatkuvatöimisessä keittimessä nämä vaikutukset pyritään saamaan jakamalla alkaliannosta, imeytysvaiheen lipeän kierrätyksellä ja suorittamalla keiton loppuvaihe vastavirtaan sopivalla alkaliannoksella /27/.



Kuvasta 8 nähdään MCC-prosessin virtauskaavio. Systemi muodostuu esi-imeytystornista ja sitä seuraavasta keittimestä. Alkaliannos- tus jaetaan kolmeen osaan. Yleensä noin 65 % kokonaisalkalista li- sätään imeytykseen, 15 % siirtokiertoon ja 20 % vastavirtakier- toon. MCC-keiton alkaliannos on 0,5-1 %-yksikköä suurempi kuin konventionaalisessa keitossa. Keitto suoritetaan keittimen ylä- osassa myötävirtaan (1 h) ja vastavirtaan paisuntavyöhykkeen ala- puolella (1 h). Vastavirtakeittoliuoksen lämmittäminen lisää höy- rynkulutusta 5-10 % verrattuna konventionaaliseen sulfaattikeit- toon /27/.



Kuva 8. Modifioidun sulfaattikeiton suoritus Kamyr-keittimessä /27/.

Liuenneen ligniinin pitoisuus paisuntalipeässä on vain noin 75 g/l, koska keittolipeä laimenee keittimen pesuvyöhykkeestä tulevalla lipeällä (konventionaalisessa keitossa noin 110 g/l). MCC-keitossa paisuntalipeän jäännösalkalipitoisuus on noin 10 g/l, mutta nousee vastavirtakeiton loppuun mennessä 15 g/l. Paisunnassa liuenneen ligniinin konsentraatio on noin 70 g/l ja vastavirtakeiton lopussa noin 50 g/l. Näinollen modifioidun keiton lopussa massa on tekemisissä lipeän kanssa, jolla on 50 % suurempi alkali-konsentraatio ja noin puolet pienempi liuenneen ligniinin konsentraatio kuin konventionaalisessa keitossa /27/.

Näillä muutoksilla on MCC-havumassojen hiilihydraattisaanto noin 0,5 % suurempi ja rejektipitoisuus 40-50 % pienempi kapassa 25. Massojen viskositeettitaso on noin 100 SCAN-yksikköä suurempi kuin konventionaalisella massalla samassa kappaluvussa. Tämän seurauksena keittoa voidaan jatkaa 5-8 kappalukuyksikköä alemmalle tasolle ilman viskositeettihäviöitä /24, 27/.

Massojen lujuusominaisuudet ovat paremmat kuin konventionaalisten massojen. Repäisylujuus on 8-12 % suurempi samassa vetoindeksissä. MCC-massa vaatii enemmän jauhatusta saman SR-tason saavuttamiseksi kuin konventionaalinen massa /24, 27/.

MCC-massan valkaistavuus on poikkeuksellisen hyvä. Valkaisussa tarvitaan noin 10 % vähemmän aktiiviklooria kuin konventionaalisen massan valkaisussa samaan loppuvaaleuteen /24, 27/.

Koivun MCC-tehdasmassa saantoa on verrattu konventionaalisiin laboratoriomassoihin. Tutkimuksissa MCC-massalle on saatu sama saanto kapassa 16 kuin konventionaaliselle massalle kapassa 19.



USA:ssa Kamy, Inc. suorittamassa laboratoriotutkimuksessa haluttiin selvittää natriumsulfidin määrän vaikutusta keiton selektiivisyyteen eri vaiheissa sekä keiton kokonaissulfiditeetin vaikutusta näihin vaiheisiin. Tutkimuksessa alkaliannos jaettiin kolmeen osaan, jotka lisättiin imeytyksessä, 1:ssä keittovaiheessa ja 2:ssä keittovaiheessa simuloiden MCC-, SWL- (Split White Liguor) ja EMCC- (Extended Modified Cook) prosesseja (kuvat 9, 11, 13, 16, 19). Natriumsulfidiannoksien määrää vaihdeltiin vaiheissa ja keiton kokonaissulfiditeetille määriteltiin kolme tasoa (30 %, 37,5 %, 45 %) /28/.

Kaikilla kokonaissulfiditeettitasoilla (30 %, 37,5 %, 45 %) sekä kaikilla menetelmillä (MCC- SWL- ja EMCC-keitto) parhaimmat viskositeetti/kappa-suhteet keitoille saatiin lisäämällä kaikki natriumsulfidi imeytysvaiheessa (kuvat 10, 12, 14, 17, 20). Tämän seurauksena imeytysvaiheen sulfiditeetti nousi MCC-keitossa jopa 62,2 %:iin (normaali MCC:ssä imeytysvaiheen sulfiditeetti on 40-45 %) ja suurimmillaan EMCC-keitossa jopa 75 %:iin, kokonaissulfiditeetin ollessa molemmissa tapauksissa 45 %. Korkealla sulfiditeetillä imeytysvaiheessa huomattiin olevan vain edullisia vaikutuksia keiton selektiivisyyteen /28/.

Parhaimmat tulokset kaikilla menetelmillä laboratoriokeissa saatiin suurimmalla, 45 %:n kokonaissulfiditeetillä. Tämän suurempia kokonaissulfiditeetteja keitoissa ei tutkimuksessa käytetty, mutta optimiarvoksi menetelmillä arvioitiin 50 % massan ligniinipitoisuuden kehityksen perusteella. Keiton delignifioitumisen nopeutumiseen ei yli 30 % sulfiditeetillä huomattu olevan oleellista vaikutusta /28/.

Laboratoriotutkimuksissa eri natriumsulfidiannoksilla/suhteilla ei ollut oleellista vaikutusta massan viskositeettiin, vaan keiton kappalukuun, joka on yleisesti pienentynyt. Pientä viskositeetin paranemista suuremmilla kemikaaliannoksilla tosin tapahtui, joka viittaa sulfidi-ionien hienoiseen vaikutukseen massan viskositeetin muodostuksessa.



Tutkimuksen tuloksista nähdään yleisesti hydroksidi-ionin ja täten keiton lopussa vallitsevan ligniinipitoisuuden oleellinen vaikutus massan viskositeetin muodostuksessa sekä sulfidi-ionien tärkeys keiton selektiivisyyden kannalta juuri keiton alkuvaiheessa /28/.

Keittoliuoksen korkea sulfidi-ionikonsentraatio nopeuttaa selvästi bulkkivaiheen reaktionopeutta sekä vähentää vaikeasti poistettavan jäännösligniinin määrää keiton loppuvaiheessa. Uutos- ja loppuvaiheen reaktionopeuteen ei sulfidi-ionikonsentraatiolla ole juuri-kaan vaikutusta /28/.

Käytetyillä natriumsulfidiannoksilla/suhteilla ei huomattu olevan oleellisia vaikutuksia massojen lujuuksiin (kuvat 15, 18, 21, 22, 23). Massojen saantoihin eri kemikaaliannoksilla/suhteilla ei ollut merkitystä 30 % kokonaissulfiditeettia korkeammilla arvoilla /28/.

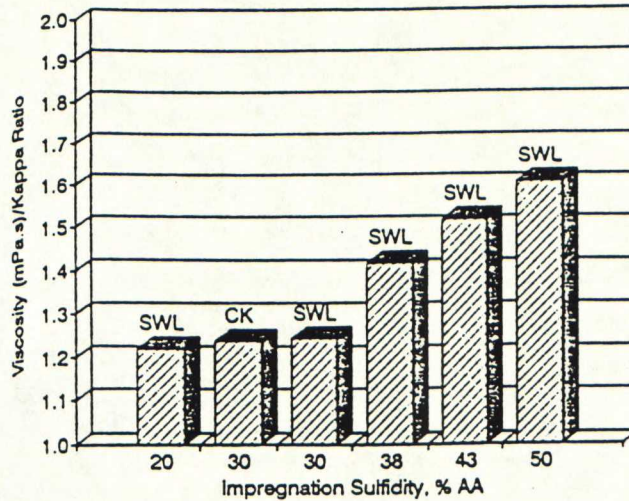
Table 1. Pulping data for CK and SWL cooks at 30% overall sulfidity

Cook series	Conventional Kraft (CK)			Split white liquor (SWL) cooks									
	1	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6
Total EA, % NaOH	18.7	20.6	20.6	18.7	20.6	18.7	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6
WL sulfidity, % AA													
Impregnation	30.2	30.2	30.0	30.0	30.0	20.0	20.0	36.9	36.9	43.7	43.2	50.0	50.1
1st cooking stage	-	-	-	30.0	30.0	60.0	61.0	20.2	20.2	10.0	9.9	0.0	0.0
2nd cooking stage	-	-	-	30.0	30.0	20.0	20.0	20.2	20.2	10.0	9.9	0.0	0.0
WL [HS-], N													
Impregnation	0.18	0.20	0.20	0.16	0.18	0.10	0.11	0.23	0.23	0.28	0.28	0.33	0.33
1st cooking stage	-	-	-	0.18	0.19	0.20	0.23	0.21	0.21	0.23	0.23	0.26	0.26
2nd cooking stage	-	-	-	0.18	0.20	0.20	0.22	0.21	0.21	0.22	0.21	0.23	0.23
H-factor	1622	1616	1768	1619	1765	1620	1771	1763	1779	1753	1783	1781	1746
Screened yield, %	47.4	46.3	45.4	48.3	46.5	47.9	46.2	46.7	46.3	46.4	46.4	46.2	46.6
Lignin-free yield, %	42.4	42.4	42.0	42.4	42.3	42.1	42.1	42.8	42.5	42.6	42.7	42.6	42.9
Kappa Number	34.2	26.7	23.1	39.8	28.5	39.6	28.2	26.5	25.9	25.8	25.5	24.4	25.2
Viscosity, mPa.s	42.3	31.2	30.3	49.0	35.9	43.9	37.6	37.1	37.5	38.6	39.2	39.2	40.7
Viscosity/Kappa	1.24	1.17	1.31	1.23	1.26	1.11	1.33	1.40	1.45	1.50	1.54	1.61	1.62
Average V/K	1.24			1.25		1.22		1.42		1.52		1.61	

1. For SWL cooks 60%, 25% and 15% of total EA were charged to the impregnation, 1st and 2nd cooking stages, respectively.
2. Liquor to wood ratio (L/kg) was 4.5 for all CK cooks; and 3.1, 4.0 and 4.5 for the impregnation, 1st and 2nd stages of all SWL cooks.
3. Hydrosulfide concentration was calculated based on total EA charge, WL split, WL sulfidity, and L/W ratio for each stage.
4. Lignin-free yield = (screened yield) - 0.147 x (Kappa Number).

Kuva 9. SWL-keitossa käytetyt kemikaaliannokset/kemikaalien jaot-telu eri vaiheissa, saannot, viskositeetit ja kapat keiton koko-naissulfiditeetin ollessa 30 % /28/.



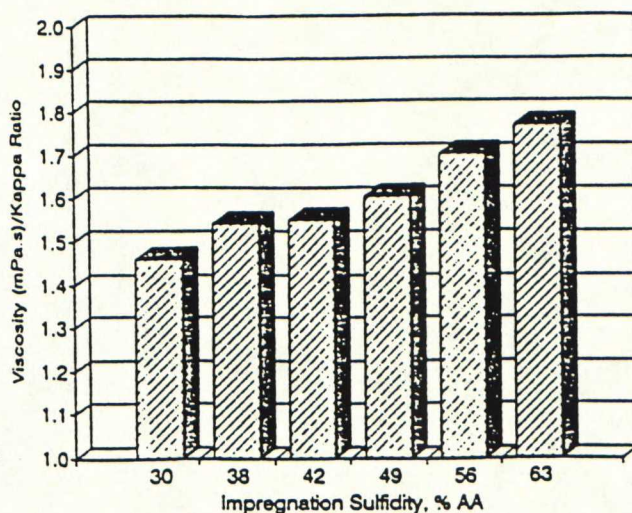


Kuva 10. SWL-keiton imeytysvaiheen sulfiditeetin vaikutus keitosta saatavaan viskositeetti/kappa-suhteeseen keiton kokonaissulfiditeetin ollessa 30 % /28/.

Table 2. Pulping data for SWL cooks at 37.5% overall sulfidity

Cook series	7	7	8	8	9	9	9	10	10	11	11	12	12
Total EA, % NaOH	20.6	20.6	18.7	20.6	18.7	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6
WL sulfidity, % AA													
Impregnation	37.5	37.5	30.0	30.0	42.5	42.5	42.5	49.2	49.3	55.6	55.6	62.6	62.8
1st cooking stage	37.5	37.5	61.0	61.0	30.0	30.0	30.0	20.0	20.2	9.9	10.0	0.0	0.0
2nd cooking stage	37.5	37.5	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	20.0	20.2	9.9	10.0	0.0	0.0
WL [HS-], N													
Impregnation	0.23	0.23	0.16	0.18	0.24	0.27	0.27	0.33	0.33	0.38	0.38	0.46	0.46
1st cooking stage	0.25	0.25	0.25	0.28	0.24	0.27	0.27	0.29	0.29	0.31	0.31	0.35	0.35
2nd cooking stage	0.26	0.26	0.25	0.28	0.24	0.27	0.27	0.28	0.28	0.29	0.29	0.31	0.31
H-factor	1734	1723	1609	1773	1618	1772	1773	1776	1753	1737	1776	1752	1761
Screened yield, %	46.6	46.6	48.0	46.1	47.7	-	46.0	46.0	46.1	46.3	46.3	46.1	46.2
Lignin-free yield, %	42.9	42.9	42.8	42.4	42.6	-	42.7	42.8	42.7	42.9	42.9	42.8	42.8
Kappa Number	25.5	25.2	35.6	24.9	35.0	24.5	22.5	22.1	22.9	23.4	23.0	22.2	22.8
Viscosity, mPa.s	37.6	40.7	49.3	38.4	55.1	34.7	37.5	34.1	38.2	39.5	39.5	40.1	39.5
Viscosity/Kappa	1.47	1.62	1.38	1.54	1.57	1.42	1.67	1.54	1.67	1.69	1.72	1.81	1.73
Average V/K	1.54		1.46			1.55		1.61		1.70		1.77	
(Refer to Table 1 for notes.)													

Kuva 11. SWL-keitossa käytetyt kemikaaliannokset/kemikaalien jaotelu eri vaiheissa, saannot, viskositeetit ja kapat keiton kokonaissulfiditeetin ollessa 37,5 % /28/.



Kuva 12. SWL-keiton imeytysvaiheen sulfiditeetin vaikutus keitosta saatavaan viskositeetti/kappa-suhteeseen keiton kokonaissulfiditeetin ollessa 37,5 % /28/.

Table 3. Pulping data for SWL cooks at 45% overall sulfidity

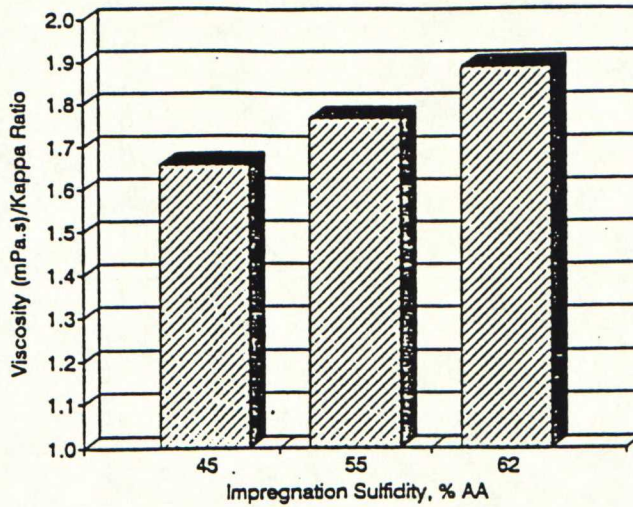
Cook series	13	13	13*	14	14	15	15
Total EA, % NaOH	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6
WL sulfidity, % AA							
Impregnation	45.3	45.0	45.4	55.3	54.7	61.9	62.1
1st cooking stage	45.3	45.0	45.4	29.9	29.9	20.2	20.0
2nd cooking stage	45.3	45.0	45.4	29.9	29.9	20.2	20.0
WL [HS-], N							
Impregnation	0.29	0.29	0.29	0.38	0.38	0.45	0.45
1st cooking stage	0.32	0.32	0.32	0.35	0.35	0.38	0.38
2nd cooking stage	0.34	0.33	0.34	0.34	0.34	0.36	0.36
H-factor	1722	1760	1774	1718	1735	1770	1758
Screened yield, %	46.5	46.3	44.9	46.1	46.2	46.2	46.1
Lignin-free yield, %	43.2	42.9	41.4	42.9	43.0	43.0	42.9
Kappa Number	22.6	22.8	23.5	21.9	22.0	21.8	21.8
Viscosity, mPa.s	35.9	39.8	38.6	38.0	39.8	40.2	42.0
Viscosity/Kappa	1.59	1.74	1.64	1.74	1.81	1.84	1.93
Average V/K		1.66		1.77		1.89	

\* - Chips from Batch 2 used for this cook; chips from Batch 1 used for all other SWL cooks.

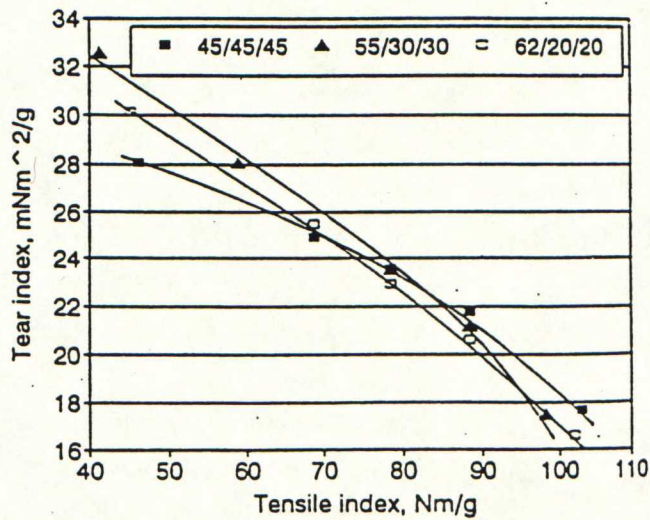
(Refer to Table 1 for other notes.)

Kuva 13. SWL-keitossa käytetyt kemikaaliannokset/kemikaalien jaot-  
telu eri vaiheissa, saannot, viskositeetit ja kapat keiton koko-  
naissulfiditeetin ollessa 45 % /28/.





Kuva 14. SWL-keiton imeytysvaiheen sulfiditeetin vaikutus keitosta saatavaan viskositeetti/kappa-suhteeseen keiton kokonaissulfiditeetin ollessa 45 % /28/.



Kuva 15. SWL-keitossa saadut repäisy-vetolujuus funktiot erisuuruksilla sulfidilisäysvaiheilla (imeytys/ 1 keittovaihe/ 2 keittovaihe), kokonaissulfiditeetin ollessa 45 % /28/.

Table 4. Pulping data for modified (MCC) cooks

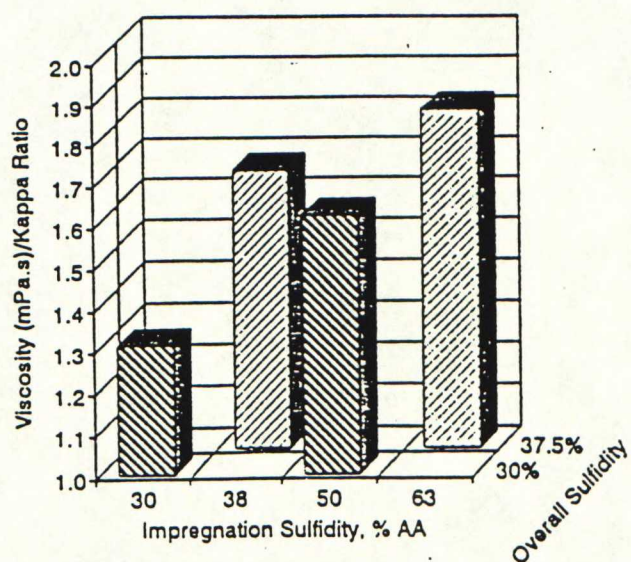
Cook series	16	17	17	18	19	19
Total EA, % NaOH	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7
Overall cooking sulf., %	30.4	30.0	30.0	37.4	37.6	37.6
WL sulfidity, % AA						
Impregnation	30.4	50.0	50.0	37.5	62.7	62.6
1st cooking stage	30.4	0.0	0.0	37.5	0.0	0.0
2nd cooking stage	30.1	0.0	0.0	37.0	0.0	0.0
WL [HS-], N						
Impregnation	0.19	0.35	0.35	0.24	0.48	0.48
Co-current stage	0.19	0.27	0.27	0.25	0.37	0.37
H-factor	1950	2076	1988	2097	1967	2028
Screened yield, %	45.4	44.5	44.7	44.9	43.5	44.4
Lignin-free yield, %	41.2	41.1	41.2	41.6	40.7	41.4
Kappa Number	28.3	23.1	24.0	22.3	19.1	20.6
Viscosity, mPa.s	37.2	38.4	37.8	37.4	35.5	36.6
Viscosity/Kappa	1.31	1.66	1.57	1.67	1.86	1.78
Average V/K	-	1.62	-	-	1.82	-

1. EA charges: impregnation 13%, co-current 4%, and counter-current stage 4.7% (estimated).

2. L/W ratio were 3.1 and 4.0 in the impregnation and co-current cooking stage, respectively.

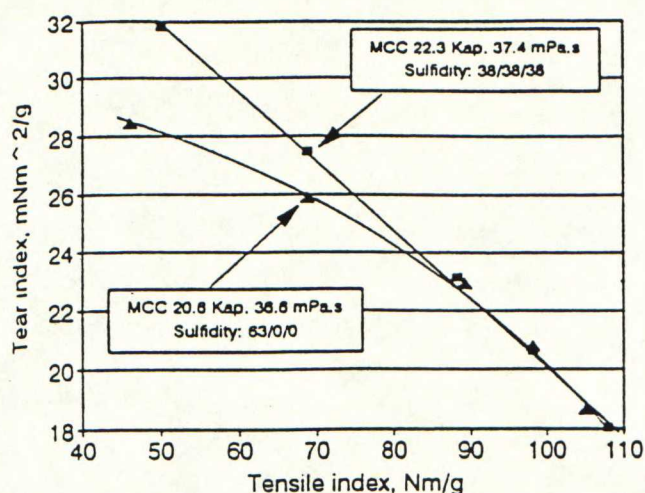
(Refer to Table 1 for other notes.)

Kuva 16. MCC-keitossa käytetyt kemikaaliannokset/kemikaalien jaot-  
telu eri vaiheissa, saannot, viskositeetit ja kapat keiton koko-  
naissulfiditeetin ollessa 30-37,5 % /28/.



Kuva 17. MCC-keiton imeytysvaiheen sulfiditeetin vaikutus keitosta  
saatavaan viskositeetti/kappa-suhteeseen keiton kokonaissulfidi-  
teetin ollessa 30-37,5 % /28/.





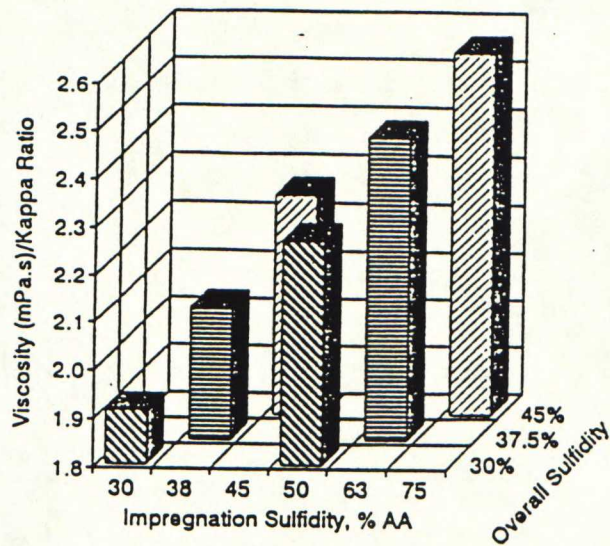
Kuva 18. MCC-keitossa saadut repäisy-vetolujuus funktiot erisuuruisilla sulfidilisäysvaiheilla (imeytys/ 1 keittovaihe/ 2 keittovaihe), kokonaissulfiditeetin ollessa 37,5 % /28/.

Table 5. Pulping data for extended modified (EMCC) cooks

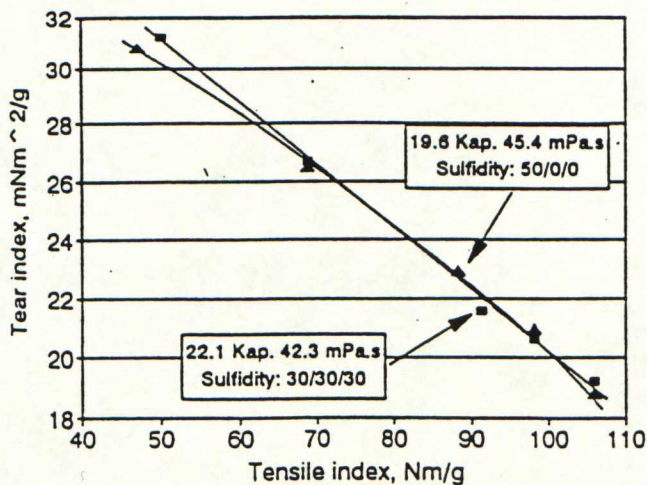
Cook series	20	21	21	22	23	23	23*	24	25
Total EA, % NaOH	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	17.0
Overall cooking sulf., %	29.9	30.2	30.5	37.4	37.6	37.6	37.6	45.3	45.1
WL sulfidity, % AA									
Impregnation	30.0	50.4	50.9	37.6	62.6	62.7	62.7	45.4	75.2
1st cooking stage	30.0	0.0	0.0	37.6	0.0	0.0	0.0	45.4	0.0
2nd cooking stage	29.0	0.0	0.0	36.5	0.0	0.0	0.0	44.6	0.0
WL [HS-], N									
Impregnation	0.19	0.35	0.36	0.24	0.48	0.48	0.48	0.31	0.63
1st cooking stage	0.19	0.27	0.28	0.25	0.37	0.37	0.37	0.31	0.49
H-factor	2557	2368	2452	2555	2351	2343	2332	2397	2246
Screened yield, %	44.4	43.3	43.3	43.9	44.0	43.3	44.4	44.6	44.9
Lignin-free yield, %	41.2	40.1	40.4	41.0	41.2	40.4	41.8	41.8	42.1
Kappa Number	22.1	21.5	19.6	19.8	18.8	19.9	17.6	19.1	18.8
Viscosity, mPa.s	42.3	47.9	45.4	41.1	47.0	46.3	43.5	43.2	48.2
Viscosity/Kappa	1.91	2.23	2.32	2.08	2.50	2.33	2.47	2.26	2.56
Average V/K	-	2.27	-	-	2.43	-	-	-	-

\* - Chips from Batch 1 used for this cook; chips from Batch 2 used for all other MCC and EMCC cooks.  
(Refer to Tables 1 and 4 for other notes.)

Kuva 19. EMCC-keitossa käytetyt kemikaaliannokset/kemikaalien ja ottelu eri vaiheissa, saannot, viskositeetit ja kapat keiton kokonaissulfiditeetin ollessa 30-45 % /28/.

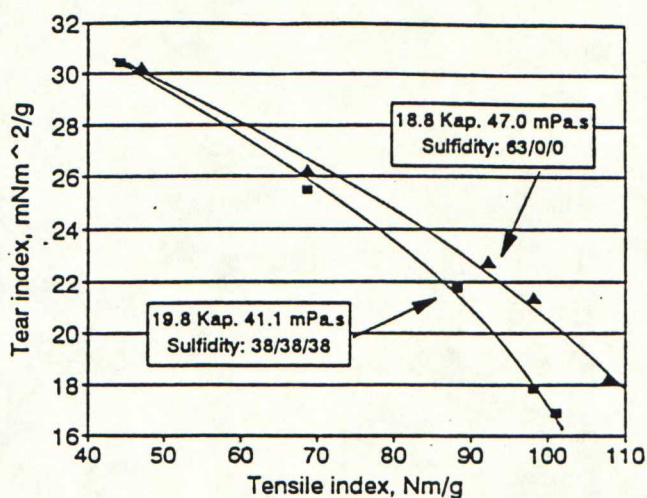


Kuva 20. EMCC-keiton imeytysvaiheen sulfiditeetin vaikutus keitos-  
ta saatavaan viskositeetti/kappa-suhteeseen keiton kokonaissulfi-  
diteetin ollessa 30-45 % /28/.

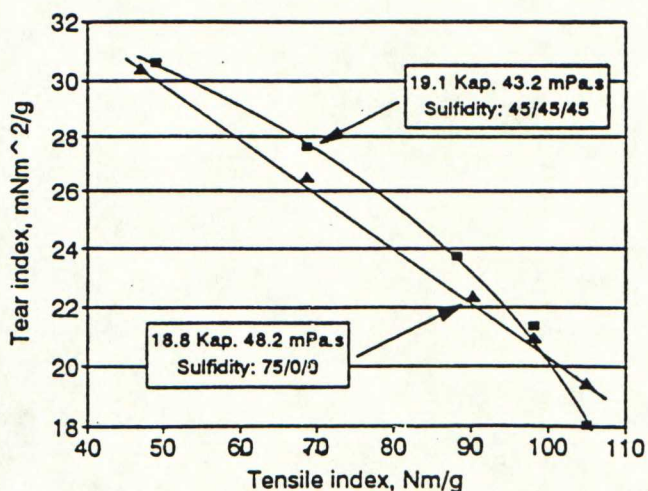


Kuva 21. EMCC-keitossa saadut repäisy-vetolujuus funktiot erisuu-  
ruisilla sulfidilisäysvaiheilla (imeytys/ 1 keittovaihe/ 2 keitto-  
vaihe), kokonaissulfiditeetin olessa 30 % /28/.





Kuva 22. EMCC-keitossa saadut repäisy-vetolujuus funktiot erisuuruisilla sulfidilisäysvaiheilla (imeytys/ 1 keittovaihe/ 2 keittovaihe), kokonaissulfiditeetin ollessa 37,5 % /28/.



Kuva 23. EMCC-keitossa saadut repäisy-vetolujuus funktiot erisuuruisilla sulfidilisäysvaiheilla (imeytys/ 1 keittovaihe/ 2 keittovaihe), kokonaissulfiditeetin olessa 45 % /28/.

Viherlipeä on natriumsulfidin ja natriumkarbonaatin seos, jossa on pieniä määriä natriumhydroksidia, natriumsulfaattia, natriumsulfiittia ja natriumtiosulfaattia. Kun soodakattilasta saatava kemikaalisula liuotetaan laihavalkolipeään, saadaan viherlipeää. Viherlipeän sakka poistetaan selkeyttimessä /29/.

Viherlipeällä imeytetyn massan viskositeetit ovat noin 30 % korkeammat verrattuna referenssimassoihin. Parempi viskositeetti on tutkimusten mukaan osaksi seurausta viherlipeän sisältämästä natriumsulfidista, jonka vaikutuksesta hiilihydraattiketjujen pääte-ryhmät stabiloituvat ja kestävät paremmin keiton olosuhteet. Tämä osoittaisi natriumsulfidin osittaisen vaikutuksen massan viskositeetin muodostuksessa. Viskositeettiero säilyy, vaikka delignifointia jatkettaisiin hapella kappalukutasolle 8-10. Hakkeen viherlipeäimeytys parantaa saantoa 0,5-1,5 % /30, 31/.

## 5. LEHTIPUUN DELIGNIFIOINTI - KEITON KEMIA

### 5.1 Yleistä

Sulfaattikeitossa on viisi kokonaisreaktion kannalta tärkeää osavaihetta /1/.

1. Kemikaalien siirtyminen hakkeeseen: penetraatio ja diffuusio
2. Aktiivisten kemikaalien adsorptio keittohakkeen pintoihin
  - adsorptionopeus riippuu muun muassa kemikaalien väkevyydestä ja puun eri komponenttien välisestä suhteellisesta attraktiosta
3. Keittoliuoksen ja puun komponenttien väliset kemialliset reaktiot
4. Muodostuneiden reaktiotuotteiden poistuminen: desorptio
5. Adsorboituneen reaktiotuotteen siirtyminen hakkeen ulkopintoihin diffuusion avulla



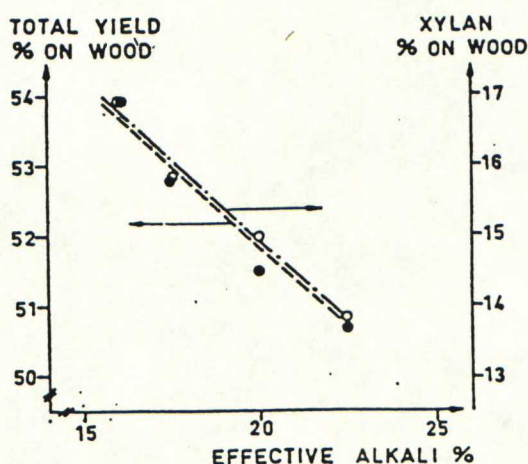
## 5.2 Keittokemikaalien vaikutus lehtipuukeitossa

### 5.2.1 Alkaliannoksen vaikutus keittoon

Sulfaattikeiton aikana suurin osa alkalista kuluu hiilihydraattien reaktioihin keiton alkuvaiheessa. Ennen varsinaisen delignifioinnin alkua on alkalista kulunut 65-70 %.

[OH<sup>-</sup>]-ionikonsetraation nosto alkudelignifiointivaiheessa nopeuttaa bulkki- ja loppudelignifiointia sekä pienentää loppuvaiheessa poistettavan ligniinin määrää, mutta ei vaikuta alkuvaiheen reaktionopeuteen.

Alkaliannoksen nosto nopeuttaa hiilihydraattien reaktioita. Tällöin saanto tietyllä kappaluvulla laskee. Alkaliannoksen nosto sekä nopeuttaa ksylaanin liukenemista että nostaa liukenevan ksylaanin kokonaismäärää (kuva 24). Tämä johtuu ksylaanin liukenemisesta kokonaisina, purkautumattomina polymeeriketjuina. Mäntymassalla saannon lasku on vähäisempää kuin koivumassalla, jolla ksylaanin saanto laskee kääntäen verrannollisena alkaliannokseen (kuva 24). Keittolämpötilassa ksylaanin liukeneminen hidastuu, mikä johtuu alkaliväkevyyden pienenermisestä /13/.



Kuva 24. Alkaliannoksen vaikutus koivusulfaattisellun kokonais- ja ksylaanisaantoon (kappa 19) /13/.



Alkaliannoksen nosto alentaa massan veto- ja puhkaisulujuutta ja parantaa hieman repäisylujuutta tietyillä vetolujuuden arvoilla, jolloin kuitujen muodostamien sidoksien määrä massan painoyksikköä kohden kasvaa. Suotautumisvastus kasvaa tietyillä vetolujuuden arvoilla vertailumassaan nähden /13/.

Alkaliannoksen noston myötä massaa täytyy jauhaa pidemmälle, jotta päästäisiin samaan vetolujuuteen ja suotautumisvastukseen vertailumassan kanssa. Viskositeetin pieneneminen keiton aikana riippuu olennaisesti [OH<sup>-</sup>]-ionikonsentraatiosta ja täten keiton lopussa vallitsevasta ligniinipitoisuudesta. [HS<sup>-</sup>]-ionikonsetraatiolla on tähän pieni vaikutus /13/.

Koivua ei saa keittää liian pehmeäksi suurella alkaliannoksella sillä sen valkaistavuus kärsii, jos kappaluku laskee liikaa keitossa /32/.

Alhainen alkaliannos keitossa pidentää keittoreaktioihin kuluva-aikaa parantamatta hiilihydraattien ja ligniinin välistä suhdetta.

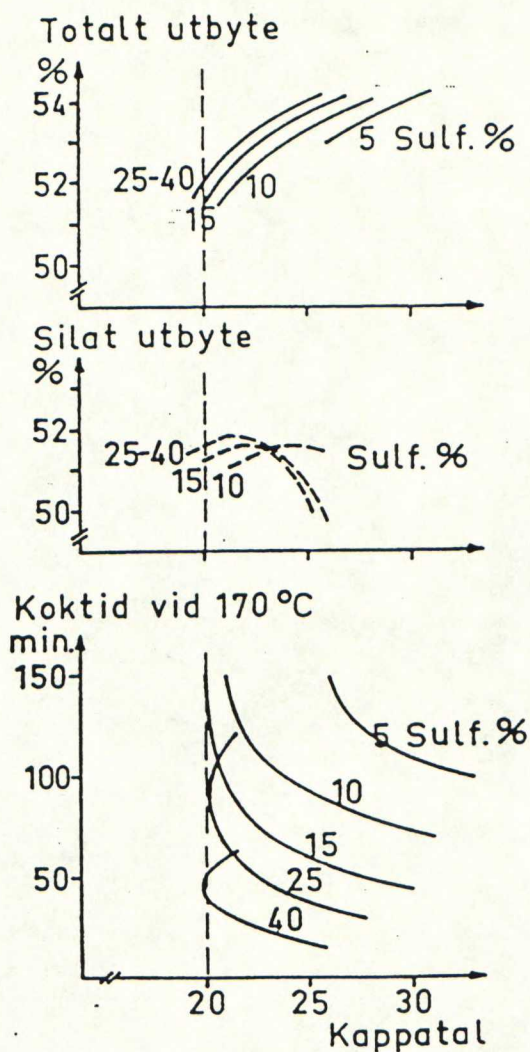
Keiton lopettamiseksi kohtuullisessa ajassa tarvitaan pieni alkaliylimäärä (noin 10 % yli kulutuksen). Jäännösalkali on tarpeen optimituloksen saavuttamiseksi. Jos alkalin määrä on riittämätön ja pH alenee keiton lopussa liikaa, niin ligniiniperäistä ainetta kiinnittyy takaisin kuituihin. Tämä uudelleen kiinnittynyt ligniini on erittäin vaikeasti poistettavissa valkaisussa. Alkaliylimäärä ei kuitenkaan saa olla liiallinen, jolloin massan saantotappiot nousevat /13/.

### 5.2.2 Sulfiditeetin vaikutus keittoon

Sulfidin läsnäolo keitossa ilmenee alkalitarpeen pienentymisenä ( $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NaSH} + \text{NaOH}$ ) ja delignifioitumisen nopeutumisena. Sulfidiosuuden kasvattaminen nopeuttaa ligniinin liukenemista hiilihydraattien pilkkoutumisnopeuden kuitenkin kasvamatta. Saantotappio on selvä sulfiditeettitasolle 25-35 %, jonka jälkeen saannon



kasvu on kyseenalaista (kuva 25). Sulfiditeetin vaikutus saantoon on suhteellisesti suurempi matalilla alkaliannoksilla kuin korkeilla /13, 18, 33/.



Kuva 25. Sulfiditeetin vaikutus koivusulfaattisellun saantoon sekä keittoaikaan /33/.

Sulfiditeetin kasvu parantaa massan lujuusominaisuuksia. Veto- ja puhkaisulujuus paranevat korkean hiilihydraattipitoisuuden lisä- tessä kuitujen sidostenmuodostamiskykyä. Myös repäisylujuus para- nee, sillä sulfiditeetin kasvaessa kuitujen katkeilu jauhatuksessa vähenee. Massan ominaisuuksien paraneminen sulfiditeettitaso- nos- ton myötä on ilmeisin alhaisilla sulfiditeettitasoilla mutta ha- vaittavissa jopa 60 %:n sulfiditeettiin asti /13, 28, 31/.

Sulfiditeettia ei voida keitossa nostaa rajattomasti. Keittoliipeän sulfiditeetti on tehdaskohtainen ja siihen vaikuttavat muun muassa puulaji, keittoprosessi, alkaliannos, keittolämpötila, rikkihäviöt ja kemikaalitalteenoton toteutus.

Rikin kulutus keitossa on noin 20-30 %. Se on sitoutunut massaan, mustaliipeän ligniiniin sekä hajuyhdisteisiin. Suurin osa orgaanisiin yhdisteisiin sitoutuneesta rikistä regeneroituu alkuainerikiksi.

Puhdas viherlipeäkeitto sopii paremmin lehti- kuin havupuille. Suurillakin kemikaaliannoksilla kappaluvut jäävät korkeiksi.

Viherlipeäkeiton onnistumisessa on oleellista löytää oikeat keitto-olosuhteet (kemikaalikonsentraatio, lämpötila). Saatujen massojen ominaisuudet vaihtelevat optimoinnista huolimatta huomattavasti, vaikka niitä vertailtaisiin samassa jauhatusasteessa ja samalla saantoalueella /29/.

Viherlipeämassa on selvästi tummempaa kuin konventionaalinen NSSC-massa. Se on katkemispituudeltaan, puhkaisulujuudeltaan ja märkälujuudeltaan NSSC-massan tasolla, mutta repäisyjuuudeltaan hieman heikompi kuin NSSC-massa. Viherlipeämassojen puhkaisu- ja repäisyindeksi kasvavat saannon pienetessä /29/.

Jauhatus parantaa koivuviherlipeämassan puhkaisuindeksiä noin 30 % ja palstautumislujuutta noin 15 % välillä SR 20-SR 30. Repäisyindeksi, päinvastoin kuin palstautumislujuus ja puhkaisuindeksi, saavuttaa tietyssä SR-luvussa maksimiarvonsa, jonka jälkeen indeksi heikkenee jauhatusta jatkettaessa. Korkeissa saannoissa jauhaminen SR 20:stä SR 30:een ei vaikuta repäisyindeksiin /29/.

Mitään epätavallisia korroosio-ongelmia ei viherlipeäkeittoprosessien aikana ole huomattu /29/.



### 5.3 Keitossa tapahtuvia kemiallisia reaktioita

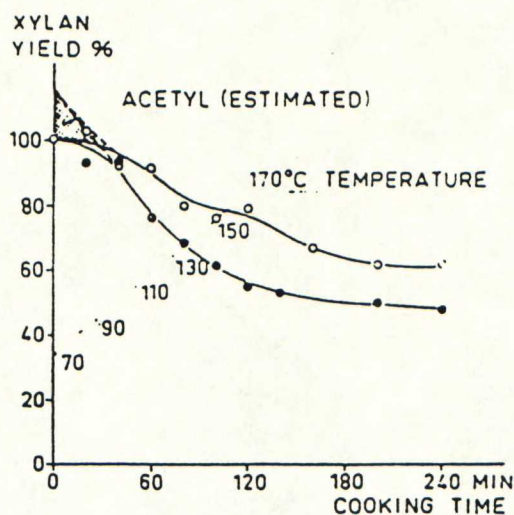
Sulfaattikeitossa alkavat keittoliuoksen ja puun ainesosien väliset reaktiot heti, kun hake ja valkolipeä pääsevät keskenään kosketuksiin. Ensimmäisenä neutraloituvat puussa olevat happamat ryhmät, mukaanlukien ligniinin vapaat fenoliryhmät. Koivun ksylaanin asetyyliryhmien irtoaminen tapahtuu nopeasti ja uuteaineiden esteriyhdistelmät vapautuvat.

#### 5.3.1 Hemiselluloosan reaktiot keitossa

Koivun sisältämän pienemmän ligniinipitoisuuden ja erityisesti suuremman ksylaanipitoisuuden johdosta, saadaan koivusta noin 6 % yksikköä parempi saanto 10-15 % pienemmällä alkaliannoksella, kuin männystä /1/.

Koivun ksylaani liukenee nopeasti keiton alussa välillä 100-130 °C. Välillä 130-160 °C ksylaanin määrä pysyy lähes muuttumattomana /13/. Keiton loppuvaiheessa tapahtuu ksylaanin sorptiota kuidun pintaan, joka lisää saantoa. Keittoliuoksen alkalipitoisuuden ja pH:n laskiessa ksylaanin sorptio kuituun kasvaa. Sorptoituneesta ksylaanista noin 20 % on alkaliin liukenematonta. Keiton aikana koivun ksylaanista liukenee lähes puolet (noin 14 % puusta). Ksylaanin liukeneminen on verrannollinen alkaliväkevyyteen. Suurilla alkaliannoksilla ksylaania liukenee enemmän kuin pienillä /1/. Kuvassa 26 on esitetty ksylaanisäntö koivusulfaattikeitossa keittajan funktiona.

Glukomannaania liukenee keiton alussa välillä 100-130 °C, jonka jälkeen poistuminen vähenee ja jäännösglukomannaani stabiloituu. Glukomannaanisäntö, toisin kuin ksylaanisäntö, on alkaliannoksesta riippumatta yleensä noin 25 %.



Kuva 26. Ksylaanisaaento koivusulfaattikeitossa keittoajan funktiona. Tehollinen alkaliannos 15 % ja 24 % /13/.

### 5.3.2 Selluloosan reaktiot keitossa

Selluloosaa liukenee keiton aikana 10-15 %, eli 4-5 % puusta las-kettuna. Selluloosan purkautuminen alkaa 120-130 °C:n lämpötilassa, lisääntyen maksimilämpötilan saavuttamiseen saakka. Tämän jälkeen purkautuminen hidastuu asteittain /2, 13/.

Selluloosan rakenteessa keiton aikana tapahtuvat muutokset ovat merkittäviä vain siltä osin kun ne koskevat polymeraatioastetta (DP). Hyvin alhaisilla DP-arvoilla selluloosan lujuusvaikutus heikkenee. Selluloosan polymeraatioaste pysyy yleensä riittävän korkeana kaikissa prosessivaiheissa, aina paperin valmistukseen saakka. Tällöin keiton aikana selluloosamolekyyliä tapahtuvilla muutoksilla ei ole ratkaisevaa vaikutusta massan tai siitä saatavan paperin ominaisuuksiin /2, 13/.



### 5.3.3 Uuteaineiden reaktiot keitossa

Keitettäessä tuoreesta koivusta sulfaattimassaa, neutraloituvat uutteen vapaat rasvahapot heti joutuessaan kosketuksiin alkalisen keittoliuoksen kanssa. Tämän seurauksena keittoliemeen syntyy tietty määrä saippuoita. Lämpötilan noustessa uuteaineita alkaa sulaa, ja ne lähtevät liikkeelle soluista. Glyserolin esterit alkavat saippuoitua ja tämän reaktion tuloksena syntyvät vapaat rasvahapot muodostavat lisää saippuoita. Saippuat dispergoivat uutteen saippuoimattomia aineksia sekä muita neutraaliaineita, joita näin joutuu myös liuokseen. Koivusulfaattikeiton mustalipeän pinnalle ei juuri saostu suopaa, koska koivun uute sisältää runsaasti neutraaliainesta, joka toimii emulgaattorina. Täten ei saada raakaa mäntyöljyä vastaavaa tuotetta, koivuöljyä /34, 35/.

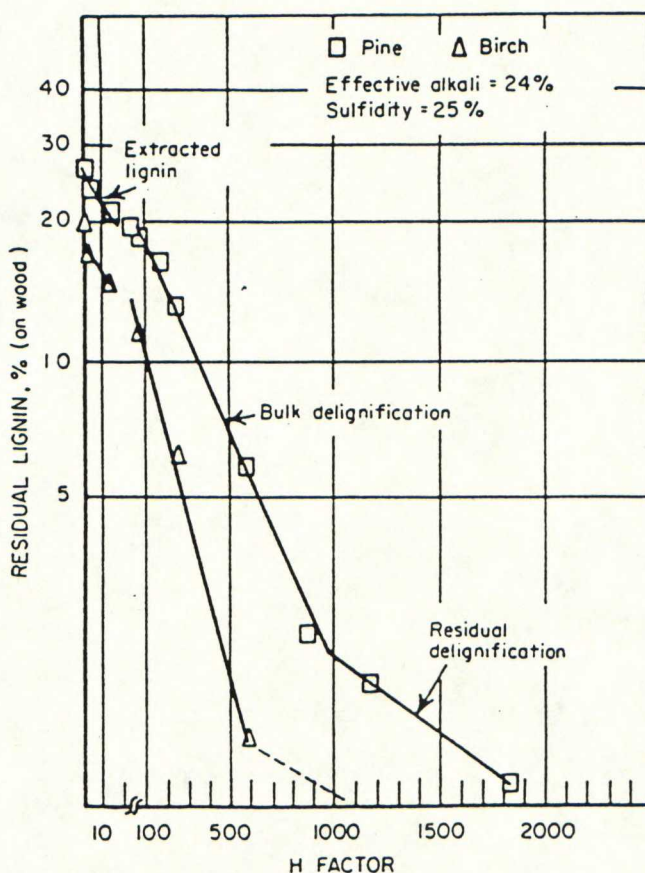
Keitto-olojen lieventyessä ja saannon noustessa koivusulfaattimassan uuteainepitoisuus kasvaa. Selityksenä ilmiölle voi olla se, että korkeaan saantoon keitettäessä ligniini plastisoituu ja tukkii koivuparemyymisolujen pienet huokokset, jolloin uuteaineet eivät pysty tulemaan ulos /34, 36/

Uutteen poistuminen sulfaattikeitossa perustuu siihen, että uutteen itsestään tulee keittoliemeen dispergoivia aineita, jotka pystyvät siirtämään liemeen myös uutteen neutraaliainesta. Tällaisia aineita ovat muun muassa hartsihapot, joita koivulla ei esiinny. Toinen utteista syntyvä dispergointiaineryhmä on rasvahappojen muodostamat saippuat, joita koivun keitossa voi syntyä. Koivu-uutteen rasvahappopitoisuus on kuitenkin liian alhainen, jotta se riittäisi uutteen kunnolliseen poistoon keiton aikana. Valmiiseen valkaisuun sulfaattimassaan jää noin kolmasosa koivun utteista. Jäljelle jäänyt pihka sijaitsee ydinsäteiden sisällä /35, 36/.

Koivumassan korkea uuteainepitoisuus voi olla ongelma joissakin tehtaissa. Jos uuteainepitoisuus kasvaa yli 0,6 % DKM-uutetta (dikloorimetaani), ilmenee varsinkin paperikoneilla selviä vaikeuksia. Koivusulfaattikeitossa käytetään lisäaineita uutepitoisuuden alentamiseksi. Käytetyimpiä aineita ovat mäntyöljy ja erilaiset hartsisaippuat.

#### 5.4 Ligniinin liukeneminen keitossa

Ligniinin liukenemistapahtuma jakautuu sekä reaktionopeuksiltaan että selektiivisyydeltään kolmeen eri vaiheeseen. Näitä vaiheita kutsutaan uutos-, bulkki- ja jäännösdelignifiointivaiheiksi. Lehtipuilla tämä jakautuminen ei ole niin selvästi nähtävissä kuin havupuilla (kuva 27) /1/.



Kuva 27. Ligniinin liukeneminen männyn ja koivun sulfaattikeitossa H-tekijän funktiona /13/.



Keiton alkuvaiheessa ligniiniä poistuu pääasiassa kuidun sekundääriseinämästä. Delignifioitumisen ollessa 40-50 %, kiihtyy ligniinin liukeneminen myös välilamelleista. Suurin osa alkalista kuluu alussa hiilihydraattien reaktioihin, jolloin uutosvaiheessa poistuu vain 15-25 % puun sisältämästä ligniinistä (kuva 27). Uutosvaihe muuttuu bulkkivaiheeksi, kun hiilihydraattien liukeneminen hidastuu ja ligniinin liukeneminen kiihtyy (kuva 27). Tällöin molemmat komponentit poistuvat samassa suhteessa. Bulkkivaiheessa poistuu 70-80 % ligniinistä. Bulkkivaihe muuttuu jäännösvaiheeksi kun delignifioitumisnopeus pienenee (kuva 27). Jos jäännösvaiheessa delignifiointi jatkuisi kuten bulkkivaiheessa saavutettaisiin tällöin monia etuja, koska hiilihydraattien liukeneminen ja viskositeetin lasku jatkuvat vakionopeudella myös viimeisessä vaiheessa. Kaikissa kolmessa vaiheessa ligniinin liukenemisnopeus on ensimmäistä kertalukua jäljellä olevan ligniinin määrän suhteen, mutta kertaluku  $[OH^-]$  ja  $[HS^-]$  -konsentraatioiden suhteen sekä aktivoitumisenergia  $E_A$  riippuvat vaiheesta.

Ligniinin poistumisessa keitossa on huomioitava, että alkuvaiheen keitto-olosuhteet vaikuttavat seuraavien vaiheiden reaktionopeuksiin (niinsanottu muistiefekti) ja hitaassa loppuvaiheessa poistettavaan ligniinin määrään.

Suuresta ligniinipitoisuudesta keiton alussa ei ole haittaa, mutta keiton lopussa vallitsevalla ligniinipitoisuudella on ratkaiseva vaikutus sellun viskositeettiin. Mitä suurempi loppuvaiheen ligniinipitoisuus on, sitä alhaisempi on saatavan massan viskositeetti.



## 6. SULFAATTIKEITON LISÄAINEET

### 6.1 Yleistä

Sulfaattikeitosta saatava saanto on ollut kilpailevaan sulfiittiprosessiin verrattuna pienempi. Tämän johdosta on viime vuosina tutkittu hiilihydraattisaantoa kasvattavia lisäaineita. Lisäaineiden avulla saadaan alennettua valkaisuun tulevan ruskean massan ligniinipitoisuutta, jolloin se on helpommin valkaistavissa. Valkaisukemikaalien säästämiseksi ja valkaisu-jätevesien pienentämiseksi on varsinkin havusulfaattimassojen ligniinipitoisuutta pyritty pienentämään käyttäen polysulfidia ja antrakinonia. Nämä lisäaineet lisäävät delignifioitumisprosessin nopeutta ja selektiivisyyttä /37/.

### 6.2 Antrakinoni ja polysulfidi

Antrakinonilisäys aiheuttaa hapettumisreaktiolla hiilihydraattien pääteryhmien stabilisoitumista alkalia vastaan. Hiilihydraattien muissa osissa muodostuu hapettumisen seurauksena alkalille altistuvia karbonaaliryhmiä, jotka huonontavat antrakinonin saantoa parantavaa vaikutusta. Antrakinonin ja pääteketjujen reaktion seurauksena syntyy AHQ:ta, joka nopeuttaa ligniinin molekyyliketjujen katkeamista ja liukenemista keitossa sekä estää ligniinin osasia yhdistymästä toisiinsa. AHQ:n ja ligniinin reaktioiden vaikutuksesta muodostuu uutta antrakinonia, joka voi reagoida keitossa uudestaan /24, 37/.

Antrakinonia lisättäessä keitto-aika lyhenee 20-25 % ja keiton lämpötila saadaan alemmaksi. Tämän seurauksena prosessin tuotantopeus kasvaa ja energiakustannuksia saadaan alennettua /37, 38/.



Lisättäessä antrakinonia 0,01-0,1 % (puusta laskettuna) keittoon, saadaan noin 0,5-1,5 % parempi saanto. Lisääntynyt saanto ei näy paperiteknisissä ominaisuuksissa /24, 37, 38/.

Kasvatettaessa antrakinoni annosta keitossa, vähenee keitossa tarvittava H-tekijä tietyssä suhteessa /24, 37, 38/.

Antrakinonilisäys pienentää mustalipeän kuiva-aineen hiilipitoisuutta. Samalla rikki- ja natriumpitoisuus nousee. Epäorgaanisen ja orgaanisen aineen suhde säilyy muuttumattomana. Antrakinonin käyttö pienentää soodakattilan kuormitusta, koska massan saanto on korkeampi ja käytettävät kemikaaliannokset pienempiä /39/.

Polysulfidia sisältäviä valko- tai viherlipeäliuoksia voidaan valmistaa lisäämällä niihin elementaaririkkiä. Tällöin tehtaalla tosin voidaan joutua vaikeuksiin Na/S-suhteen kanssa. Valkolipeän sulfiditeetin tulee olla vähintään 30 %, jotta hapetetulla lipeällä saataisiin aikaan havaittava lisä saantoon /24, 37/.

Polysulfidihapetuksessa muodostuu yhtä hapettunutta sulfidimoolia kohti mooli polysulfidia ja kaksi moolia NaOH:a, joten liuoksen alkalisuus kasvaa hapetuksessa /37/.

Polysulfidit hapettavat alkalisisissä olosuhteissa 100-120°C lämpötilassa polysakkaridipolymeerin reaktiolle aktiivisen pääteryhmän alkalistabiiliksi aldonihapoksi /24/.

Polysulfidikeitolla saadaan lehtipukeitossa noin 1-1,5 % parempi saanto (kappa 16). Tämän saannon saavuttamiseksi vaatii keittokemikaali 0,8 %:n (puusta laskettuna) polysulfidi lisäyksen /24, 40/. Keitossa saatava saantoetu riippuu polysulfidirikin suhteesta puumäärään. Lehtipuilla saannon lisäys näkyy ksylaanisäannon suurentumisena /37/. Polysulfidin käyttö keitossa parantaa hieman massan viskositeettia /24, 40/.

Polysulfidilisäyksellinen keitto ei vaikuta ligniinin liukenemisnopeuteen. Tällöin delignifioitumistapahtuma on verrattavissa normaaliin sulfaattikeittoon. Prosessin kannattavuus kasvaa tehtailla, joiden tuotannon rajoittavana tekijänä on haihdutinkapasiteetti /24, 37/.

Antrakinonin ja polysulfidin yhteisvaikutuksella voidaan konventionaalisen sulfaattikeiton saantoa parantaa noin 3 %. Tosin alhaisilla kappaluvuilla lehtipuumassojen lujuudet huononevat konventionaalisiin massoihin verrattuna, kuten käy myös havupuumassoilla /24, 40/

Käytettäessä antrakinonin ja polysulfidin yhteisvaikutusta, päästään yleisesti 20-25 % säästöön valkaisukemikaaleissa (valkaisusekvenssi D/CEDED) ja 30-50 % pienempiin valkaisujätevesien päästökuormituksiin keitto-olosuhteiden muunnoksista riippumatta /41/.



## 7. LEHTIPUUN OMINAISUUDET PAPERIN VALMISTUKSESSA

### 7.1 Yleistä

Kuidun pituus, leveys ja seinämän paksuus vaikuttavat ratkaisevasti massan ja siitä valmistetun paperin ominaisuuksiin. Tällöin kemiallisella koostumuksella ei ole niin suuri vaikutus kuin kuidumensiolla paperin valmistuksessa. Mitä enemmän paperin jalostusastetta nostetaan sitä vähäisemmäksi jää kuidun merkitys, koska paperikemian eri keinot ratkaisevat tällöin suurelta osin paperin lopullisen laadun /4, 8/.

Lehtipuukuitujen suurimmat edut havupuukuituihin nähden perustuvat niiden pienempään kokoon ja pienempään pituusmassaan. Tämän seurauksena samassa massamäärässä on lehtipuukuituja lukumääräisesti 6-7 kertaa enemmän kuin havupuukuituja. Tämä antaa hyvän formaation, tasaisen arkin pinnan sekä pienemmän huokoskoon. Lehtipuiden pienemmät kuidut antavat myös paremman opasiteetin kuin havupuumassat, sillä valoa heijastavien rajapintojen määrä on suuri /4/.

Johtuen korkeasta hemiselluloosapitoisuudesta, jauhautuvat lehtipuumassat helposti ja saavuttavat melko hyvän vetolujuuden. Koska lehtipuumassat ovat kuitenkin lyhytkuituisia, jää repäisyjuvuus huomattavasti alemmalle tasolle kuin havumassoilla, jolloin sitä ei voida käyttää suurta lujuutta (esimerkiksi säckipaperi) vaati- viin käyttökohteisiin /3/.

## 7.2 Lehtipuusellun laatuvaatimukset hienopaperin valmistuksessa

Tärkeimmät laatuvaatimukset hienopaperin valmistuksessa koivusellulla ovat seuraavat:

1. Mittapysyvyys hyvä.
2. Bulkki korkea.
3. Lujuudet: hyvä ajettavuus SR 18-20 tasolla.
4. Pohjan muodostus hyvä.
5. Valonsirontakerroin hyvä
6. Vaaleus korkea, >90 % ISO (sävy ei keltainen)
7. (Ympäristökriteerit täyttävä.)

Näitä vaatimuksia tarkastellaan seuraavaksi lehtipuun ominaisuuksien ja keiton kannalta, keskittyen bulkin muodostukseen.

## 7.3 Lehtipuun kuidun ominaisuudet paperin valmistuksessa

Puukuidun ominaisuudet jaetaan yleisesti morfologisiin (kuidunpituus, seinämän paksuus, kuidun pituusmassa) ja hienorakenteellisiin ( $S_2$ -fibrillikulma, kiteisyysaste ja seinämän "heikot" kohdat) ominaisuuksiin sekä kemialliseen koostumukseen. Paperikuidun perusominaisuuksina pidetään seuraavia /5/.

- Kuidunpituus
- Kuidun pituusmassa (seinämän paksuus)
- Yksittäisen kuidun lujuus
- Kuidun taipuisuus ja kuituseinämän litistymistäipumus (mukautumiskyky)
- Kuidun sidostenmuodostamiskyky (funktio sidospinta-alasta ja sidoslujuudesta)

Nämä ominaisuudet määräävät kuidun paperiteknisen potentiaalin. Kuidun kemiallinen koostumus ei sinänsä vaikuta lujuusominaisuuksiin, mutta kylläkin epäsuorasti kuidun taipuisuuden ja sidostenmuodostamiskyvyn välityksellä. Kuidun kemiallinen koostumus vaikuttaa sen sijaan suuresti optisiin ominaisuuksiin (valonsirontakerroin, opasiteetti, vaaleus) /5/.



Kuitujen sidostenmuodostamiskyky on riippuvainen kuidun ja lähinnä kuitupinnan kemiallisesta koostumuksesta. Kuidun pinnassa oleva ligniini pienentää sidostenmuodostamiskykyä.

Keiton jälkeen kuituun jäävä ligniini ei ole vain kuidun pinnalla, vaan myös sekundääriseinämän S<sub>2</sub>-kerroksessa, mikä on haitallista paperin valmistuksen kannalta. Ligniinin epäedullinen vaikutus johtuu sen hydrofobisesta luonteesta, mikä estää veden tunkeutumista kuituun jauhatuksessa. Ligniini estää kuidun turpoamista, jolloin kuitusidosten muodostumisen kannalta tärkeä kuidun ulkoinen pinta jää pieneksi. Ligniinipitoinen kuitu fibrilloituu huomasti ja säilyttää jäykkyytensä jauhatuksessa.

Kuidun pinnassa oleva hemiselluloosa parantaa sidostenmuodostamiskykyä. Sen vaikutus kuidun ominaisuuksiin on monitahoinen ja riippuu mm. eri hemiselluloosalajien jakautumisesta kuidun eri kerroksiin. Hemiselluloosat eivät pysty kantamaan kuituun kohdistuvaa kuormitusta, vaan vaikuttavat välillisesti kuidun ominaisuuksiin jakamalla kuormituksen tasaisesti kuituun. Tutkimuksissa on todettu korkeamman hemiselluloosapitoisuuden parantavan paperin lujuusominaisuuksia, ligniinipitoisuuden pysyessä muuttumattomana (taulukko 10) /5, 42/.

Taulukko 10. Hemiselluloosien vaikutus paperin lujuuteen /42/.

Pentosaanipitoisuus	Ligniinipitoisuus	Katkeamis-pituus	Puhkaisu-indeksi	Repäisy-indeksi
p-%	p-%	km	kPam <sup>2</sup> /g	mNm <sup>2</sup> /g
7,5	0,14	7,7	10,5	12,2
8,3	0,14	9,4	13,7	14,9
10,6	0,58	10,5	17,0	12,7

Kuidunpituus on riippuvainen puuraaka-aineesta, eikä siihen juuri-kaan voida vaikuttaa keitolla tai valkaisulla kuin negatiivisesti. Kuidun katkeamisherkyyteen jauhatuksessa voidaan vaikuttaa keitolla ja valkaisulla.



Kuidun pituusmassa ilmoittaa kuitujen keskimääräisen massan pituusyksikköä kohden. Pituusmassa on erittäin riippuvainen puuraaka-aineesta. Keitolla ja valkaisulla voidaan vaikuttaa siihen lähinnä saannon välityksellä, jolloin pituusmassa pienenee lineaarisesti saannon laskiessa. Jauhatuksella ei sanottavasti voida vaikuttaa pituusmassaan /5/.

Yksittäisen kuidun lujuus riippuu alkuperäisen puukuidun lujuudesta sekä keiton, valkaisun ja jauhatuksen heikentävästä vaikutuksesta. Yksittäisen kuidun lujuuteen vaikuttavat  $S_2$ -fibrillikulma, hiilihydraattien depolymeraatio- ja kiteisyysaste /5/.

Kuitujen taipuisuus ja kuituseinämän litistymistaipumus riippuvat osittain alkuperäisen puukuidun morfologisista ominaisuuksista (halkaisija ja kuituseinämän paksuus). Näihin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa keitolla, valkaisulla ja jauhatuksella. Litistymistaipumukseen voidaan vaikuttaa pienentämällä kuituseinämän kimmo-kerrointa esim. poistamalla kuituseinämästä ligniiniä keitossa ja valkaisussa tai heikentämällä kuituseinämää mekaanisella muokkauksella jauhatuksessa. Tällöin kuidun jäykkyys alenee litistymisen seurauksena /5/.

## **7.4 Lehtipuumassan bulkki**

### **7.4.1 Yleistä**

Keitolla on vain rajalliset mahdollisuudet vaikuttaa massan bulkkitasoon. Keitto-olosuhteilla voidaan vaikuttaa kuituun kemiallisen koostumuksen ja pintaominaisuuksien osalta, mutta kuidun fibrillikulma ja mitat määräytyvät raaka-aineen perusteella /43/.



Kuidun seinämä muodostuu eri kerroksista. Sekundääriseinämän kerros  $S_2$  on paksuin kuidun kerroksista ja suurin osa kemiallisista komponenteista sijaitsee siinä.  $S_2$ -kerroksen ominaisuudet (paksuus, fibrillikulma) ovat siten ratkaisevia kuidun paperiteknisten ominaisuuksien kannalta.  $S_2$ -seinämässä mikrofibrillit kiertävät kuidun akselia ruuvimaisena kierteenä. Tämä rakenne tekee kuidusta lujan ja jäykän. Kuidun fibrillikulmalla tarkoitetaan tämän fibrillikierteen kulmaa. Kuidun lujuusarvot ja kimmokerroin suurenevät fibrillikulman pienentyessä /44/.

Kuidunpituus ja fibrillikulma ovat toisistaan lineaarisesti riippuvia ominaisuuksia. On todettu, että jopa kesäpuuosuus ja kasvunopeus vaikuttavat vähemmän fibrillikulman arvoon. Kuidunpituuden kasvaessa fibrillikulman arvo pienenee. Tämän vuoksi esimerkiksi oksapuukuidun fibrillikulma on aivan erilainen kuin runkopuukuidun. Myös kuidun seinämänpaksuus ja fibrillikulma korreloivat toisiaan. Seinämän paksuuden kasvaessa fibrillikulma pienenee /5, 45/.

Kuidun seinämänpaksuuden suhteella kuidun halkaisijaan on vaikutus massan bulkkiin. Suhteen suurentuessa massan bulkki paranee, mikä on seurausta kuidun luhistumistaipumuksen pienentymisestä ja jäykkyyden parantumisesta /43, 46/.

Massan bulkki pienenee hieman kuitujen pituusjakauman siirtyessä lyhyemmän kuidunpituuden suuntaan. Tällöin hienoaaines täyttää kuitujen välitilat ja lisää arkin massaa osallistumatta verkon muodostamiseen. Hienoaineen poistaminen ei juurikaan paranna koivumassan bulkkiarvoa. Jos hienoaineen lisäksi poistetaan lyhyttä kuitufraktiota, voidaan koivumassan bulkkiarvoa parantaa. Tosin poistettava osuus on erittäin suuri, noin 30 % massasta /43, 46/.

Puun muodostaman kesäpuun osuus puuaineksesta lisääntyy puun vanhetessa, jolloin tiheys kasvaa ytimeistä pintaa kohti. Tiheämpi puu antaa massalle paremmat bulkkiominaisuudet, koska kuidunpituus ja kuidun seinämän paksuus kasvavat puuaineen tiheyden kasvaessa /10/.



#### 7.4.2 Keittotekijöiden vaikutus bulkkiin

Valkaistun massan bulkki paranee, kun keittokappaa alennetaan. Hemiselluloosien liukeneminen lisääntyy ruskean massan kappaluvun laskiessa. Bulkin paraneminen on seurausta kuitujen sidosten muodostamiskyvyn heikkenemisestä sekä kuidun massan pienentymisestä ja kuitumäärän lisääntymisestä. Paperin lujuuden muodostaminen edellyttää sidosten muodostamista, joten alhaiseen kappalukuun keitetessä massan lujuus alenee bulkin parantuessa. Hemiselluloosien liukeneminen pienentää myös kuidun kuivumiskutistumaa, jolloin paksuussuuntaisen kutistumisen pienentyminen parantaa bulkkia. Alkaliannoksella parannetun bulkin bulkkiero säilyy jauhatuksessa /43/.

Koivumassan bulkin parantaminen kappalukua laskemalla alentaa massan kimmokerrointa. Kimmokertoimen alentuminen on seurausta kuitujen sidostenmuodostamispotentiaalin alentumisesta sekä kuituihin kohdistuneiden vaurioiden lisääntymisestä /46/. Sidosten määrä on kääntäen verrannollinen paperista mitattuun valonsirontakertoimeen. Kimmokerrointa pystytään parantamaan märkäpuristuksella ja jauhatuksella, jolloin kuitujen välisten sidosten määrä lisääntyy. Tosin märkäpuristuksen seurauksena paperin paksuus pienenee, mutta lujuusominaisuudet paranevat. Kimmokertoimeen vaikuttaa myös kuitujen kähertyneisyys ja mutkaisuus. Kuitujen kähertyminen pienentää kuituverkoston kimmo-kerrointa /46/.

Ligniini tekee kuidusta jäykän ja kovan, mikä parantaa massan bulkkisuutta. Jäykkyys parantaa muodostetun kuituverkoston kimmo-ominaisuuksia ja lisää siten massasta tehdyn paperin paksuutta. Ligniinipitoisen kuidun sidostenmuodostamiskyky on alhainen, mikä on massan bulkin kannalta edullista /46/.



Kemiallisilla massoilla kuidun jäykkyys kuituverkoston muodostumisessa riippuu vesipitoisuudesta. Kuidun lumenen ollessa täynnä vettä sen leikkauspinnan jäyhyysmomentti on luhistunutta muotoa suurempi. Koska kuidun vedenpidätyskyvyllä ja luhistumistaipumuksella on merkitystä kuidun jäykkyyteen, ei yksittäisen kuidun jäykkyyden merkitystä valmiin paperin paksuuteen voi arvioida. Mekaanisten massojen kuitujen jäykkyys selittää kuituverkoston paksuuden rakenteen kemiallisiin massoihin verrattuna /46/.

Keittolämpötilan nostolla ei ole merkittävää vaikutusta massan bulkkitasoon /47/.

Verratessa eri keittomenetelmien vaikutusta massan bulkkiin, huomataan RDH-menetelmän (eräkeitto) ja hydraulisen vuokeiton säilyttävän parhaiten massan kuituominaisuudet. Molemmissa keittomenetelmissä pusku tapahtuu alemmassa lämpötilassa kuin konventionaalisessa keitossa, jolloin kuituun kohdistuva hajoitustyö on vähäisempää /46/.

#### **7.4.3 Valkaisun vaikutus bulkkiin**

Valkaisun vaikutuksesta bulkkiin on esitetty hyvin erilaisia tuloksia. Laboratoriossa koivusulfaattimassojen bulkkiominaisuudet eivät ole muuttuneet valkaisujen vaikutuksesta, mutta tehtailla on huomattu hienoista alenemista. Tämä saattaa johtua massaan kohdistuneesta jauhatustyöstä esimerkiksi pumppauksissa. Mäntymassoilla bulkki on alentunut valkaisussa sekä laboratoriossa että tehtaalla /46/.

Suomalaisten koivusulfaattimassaa valmistavien tehtaiden välillä tehdyn tutkimuksen mukaan hypokloriitin käyttö valkaisussa alentaa massan tiheyttä eli parantaa bulkkia /46/.



## 8. KIRJALLISUUSOSAN YHTEENVETO

Diplomityön kirjallisen osan tavoitteena on tutkia havu- ja lehtipuiden ominaisuuksia raaka-aineena ja massanvalmistuksessa, sekä vertailla yleisesti havu- ja lehtipuiden ominaisuuksia. Lisäksi selvitettiin sulfidin vaikutusta impregnoinnissa ja keitossa sekä tutkittiin lehtipuumassojen ominaisuuksia paperinvalmistuksen kannalta keskittyen bulkin muodostukseen. Kuituraaka-aineena havupuita edustaa mänty ja kuusi sekä lehtipuita lähinnä koivu.

Massojen laatuvaihtelusta 80-90 % johtuu puukuitujen morfologisista ominaisuuksista. Ominaisuudet muotoutuvat puulajin, kasvuympäristön, puun eri osien, iän, puun vikaisuuden, varastoinnin ja haketuksen vaikutuksesta.

Valkolipeäimeytys parantaa keiton selektiivisyyttä, jolloin tuloksena on vähemmän rejektiä ja noin 2-3 % korkeampi saanto verrattuna konventionaaliseen keittoon. Saantoetu säilyy käytettäessä myös normaalia epätasaisempaa haketta. Viskositeettitaso sekä paperitekniset ominaisuudet pysyvät muuttumattomina mutta valkaimmattoman massan repäisyjuisuus, tiheys ja ilmanläpäisevyys ovat alemmalla tasolla kuin konventionaalisilla massoilla.

Imeytyksen ja keiton alkuvaiheessa valkolipeän vetysulfidi reagoi puun orgaanisten aineiden ja ligniinin kanssa. Tällöin voi vetysulfidin määrä pudota hyvin alhaiseksi ja hidastaa bulkkivaiheen delignifioitumista. Korkealla sulfidipitoisuudella imeytyksessä ja keiton alkuvaiheessa välttyään kyseisiltä haittavaikutuksilta.



USA:ssa Kamy Inc. tekemän tutkimuksen mukaan, jossa simuloitiin MCC- SWL- ja EMCC-prosesseja, kaikki keitossa tarvittava sulfidi on massan ominaisuuksien kannalta edullisinta lisätä imeytysvaiheessa. Tämän seurauksena imeytysvaiheen sulfiditeetti nousi MCC-keitossa 62,2 %:iin ja suurimmillaan EMCC-keitossa jopa 75 %:iin, kokonaissulfiditeetin ollessa molemmissa tapauksissa 45 %. Imeytysvaiheen korkeilla sulfiditeeteilla saatiin parhaimmat kappa/viskositeettisuhteet. Muutoksella huomattiin olevan keiton selektiivisyyden kannalta vain edullisia vaikutuksia. Oleellisin vaikutus käytetyillä natriumsulfidiannoksilla/suhteilla oli massojen kappalukuihin mutta myös hienoista viskositeetin paranemista oli huomattavissa. Tämä viittaisi sulfidi-ionien osittaiseen vaikutukseen massan viskositeetin muodostuksessa. Keittojen kokonaissulfiditeetin optimiarvoksi arvioitiin 50 % massojen ligniinipitoisuuden kehityksen perusteella. Massojen saantoihin ja delignifioitumisnopeuksiin eri natriumsulfidiannoksilla/suhteilla ei ollut merkitystä 30 % kokonaissulfiditeettia korkeammilla arvoilla. Massojen lujuuksiin ei eri natriumsulfidiannoksilla/suhteilla ollut oleellisia vaikutuksia.

Hydroksidi-ionilla ja keiton lopussa vallitsevalla ligniinipitoisuudella on olennainen vaikutus massan viskositeetin muodostuksessa. Korkealla sulfiditeetilla imeytyksessä/keitossa on myös hienoinen parantava vaikutus viskositeettiin. Viherlipeä imeytyksissä saadut noin 30 % paremmat viskositeetit verrattuna referenssimassoihin ovat tutkimusten mukaan osaksi seurausta viherlipeän sisältämästä natriumsulfidista, jonka vaikutuksesta hiilihydraattien pääteryhvät stabiloituvat ja kestävät paremmin keiton olosuhteet.

RDH- ja MCC-menetelmässä sulfiditeetti on keiton alussa huomattavasti korkeampi kuin konventionaalisilla menetelmillä. Korkea sulfidipitoisuus on parantanut keiton selektiivisyyttä, bulkkivaiheen nopeutta ja hieman viskositeettia. Massojen lujuusominaisuudet ovat parantuneet lähinnä prosessiteknisistä syistä.



Korkea alkaliannos keittovaiheessa nopeuttaa hiilihydraattien reaktioita. Tällöin saanto tietyllä kappaluvulla laskee. [OH<sup>-</sup>]-ionikonsentraation nosto alkudelignifiointivaiheessa nopeuttaa bulkki- ja loppudelignifiointia sekä pienentää loppuvaiheessa poistettavan ligniinin määrää, mutta ei vaikuta alkuvaiheen reaktionopeuteen. Alkaliannoksen nosto sekä nopeuttaa ksylanin liukenemistä että nostaa liukenevan ksylanin määrää. Koivulla ksylanin saanto laskee kääntäen verrannollisena alkaliannokseen. Keittolämpötilassa ksylanin liukeneminen hidastuu, mikä johtuu alkaliväkevyyden pienemisestä.

Alkaliannoksen nosto alentaa massan veto- ja puhkaisulujuutta ja parantaa repäisylujuutta tietyillä vetolujuuden arvoilla. Suotautumisvastus kasvaa tietyillä vetolujuudella vertailumassaan nähden. Alhainen alkaliannos keitossa pidentää keittoreaktioihin kuluvaa aikaa parantamatta hiilihydraattien ja ligniinin välistä suhdetta.

Keittoliuoksen korkea sulfidi-ionikonsentraatio nopeuttaa selvästi bulkkivaiheen reaktionopeutta sekä vähentää keiton alkalitarvetta ja vaikeasti poistettavan jäännösligniinin määrää keiton loppuvaiheessa. Uutos- ja loppuvaiheen reaktionopeuteen ei sulfidi-ionikonsentraatiolla ole juurikaan vaikutusta. Sulfidi vähentää purkautuneiden hiilihydraattien määrää verrattuna liuenneeseen ligniiniin.

Sulfiditeettitason nostaminen parantaa massan veto- ja puhkaisulujuutta korkean hiilihydraattipitoisuuden lisätessä kuitujen sidostenmuodostamiskykyä. Myös repäisylujuus paranee, sillä sulfiditeettin kasvaessa kuitujen katkeilu jauhatuksessa vähenee. Massan ominaisuuksien paraneminen on havaittavissa jopa 60 %:n kokonaissulfiditeettiin asti. Sulfiditeettia ei voida kuitenkaan nostaa keitossa rajattomasti. Keittolipeän sulfiditeetti on tehdaskohtainen ja siihen vaikuttavat muun muassa puulaji, keittoprosessi, alkaliannos, keittolämpötila, rikkihäviöt ja kemikaalitalteenoton toteutus.



Puhdas viherlipeäkeitto sopii paremmin lehti- kuin havupuille. Suurillakin kemikaaliannoksilla kappaluvut jäävät korkeiksi. Viherlipeäkeiton onnistumisessa on oleellista löytää oikeat keitto-olosuhteet (kemikaalikonsentraatio, lämpötila). Saatujen massojen ominaisuudet vaihtelevat optimoinnista huolimatta huomattavasti, vaikka niitä vertailtaisiin samassa jauhatusasteessa ja samalla saantoalueella.

Viherlipeämassa on selvästi tummempaa kuin konventionaalinen NSSC-massa. Se on katkemispituudeltaan, puhkaisulujuudeltaan ja märkälujuudeltaan NSSC-massan tasolla, mutta repäisylujuudeltaan hieman heikompi kuin NSSC-massa. Viherlipeämassojen puhkaisu- ja repäisyindeksi kasvavat saannon pienetessä.

Kuidun pituus, leveys ja seinämän paksuus vaikuttavat ratkaisevasti massan ja siitä valmistetun paperin ominaisuuksiin. Tällöin kemiallisella koostumuksella ei ole niin suuri vaikutus kuin kuidumensiolla paperin valmistuksessa. Nostettaessa paperin jalostusastetta vähenee kuidun merkitys, koska paperikemian eri keinot ratkaisevat tällöin suurelta osin paperin lopullisen laadun.

Lehtipuukuitujen suurimmat edut verrattuna havupuukuituihin perustuvat pienempään kokoon ja pienempään pituusmassaan, jolloin lehtipuukuituja on lukumääräisesti 6-7 kertaa enemmän samassa massamäärässä. Tällöin saadaan hyvä formaatio, pienempi huokoskoko, tasainen arkin pinta ja parempi opasiteetti.

Keitolla pystytään vaikuttamaan kuidun kemialliseen koostumukseen ja pintaominaisuuksiin, mutta fibrillikulma ja mitat määräytyvät raaka-aineen perusteella. Tällöin keitolla on vain rajalliset mahdollisuudet vaikuttaa bulkin muodostukseen.



Alennettaessa keittokappaa, paranee massan bulkki. Kuitujen sidostenmuodostamiskyky ja massan lujuudet heikkenevät hemiselluloosien liukenemisen myötä. Hemiselluloosien liukeneminen pienentää kuidun kuivumiskutistumaa, jolloin paksuussuuntaisen kutistumisen pienentyminen parantaa bulkkia. Bulkin alentaminen kappalukua laskemalla alentaa massan kimmokerrointa, joka on seurausta kuituihin kohdistuneiden vaurioiden lisääntymisestä ja sidostenmuodostamispotentiaalın alentumisesta. Sidosten määrä on kääntäen verrannollinen paperista mitattuun valonsirontakertoimeen. Alkaliannoksella parannetun bulkin bulkkiero säilyy jauhatuksessa. Keittolämpötilan nostolla ei ole juurikaan vaikutusta massan bulkkitasoon.

Ligniini tekee kuidusta jäykän, mikä parantaa massan bulkkisuutta. Jäykkyys parantaa kuituverkoston kimmo-ominaisuuksia ja lisää siten massasta tehdyn paperin paksuutta.

Verrattaessa eri keittomenetelmiä massan bulkkiominaisuuksien kannalta, säilyttävät RDH-menetelmä (eräkeitto) ja hydraulinen vuoto keitto parhaiten massan kuituominaisuudet. Molemmissa menetelmissä pusku tapahtuu alemmassa lämpötilassa kuin konventionaalisessa keitossa, jolloin kuituun kohdistuva hajoitustyö on vähäistä.

Valkaisulla ei ole olennaisia vaikutuksia massojen bulkkiominaisuuksiin. Suomalaisten koivusulfaattimassaa valmistavien tehtaiden mukaan hypokloriitin käyttö valkaisussa alentaa massan tiheyttä eli parantaa bulkkia.



## 9 KOKEELLISEN OSAN SUORITTAMINEN

### 9.1 Tavoite ja koesuunnitelma

Työn ensisijaisena tavoitteena oli tutkia eri sulfidikonsentraatioiden vaikutusta koivumassan ominaisuuksiin MCC-prosessin imeytysvaiheessa. Lisäksi pyrittiin selvittämään mustalipeän vaikutusta imeytyksessä sekä yleisesti alkaliannoksen ja H-tekijän merkitystä MCC-prosessissa.

Koesuunnitelman laatimisen perusteina oli simuloida MCC-prosessin tehdasoloja laboratoriokeittimellä, sekä päästä osassa keitoista alhaisille kappalukutasoille (15 tai alle). Liitteessä 1 on esitetty Metsä-Sellun Äänekosken tehtaiden koivu MCC-prosessin toimintakaavio.

Ennen varsinaisen koesuunnitelman täytäntöönpanoa suoritettiin esikokeita, joiden perusteella lopullista koesuunnitelmaa muokattiin. Sulfidikonsentraatorajat valittiin siten, ettei tehdasviher-, valko- ja mustalipeiden lisäksi jouduttu käyttämään lisäaineita.

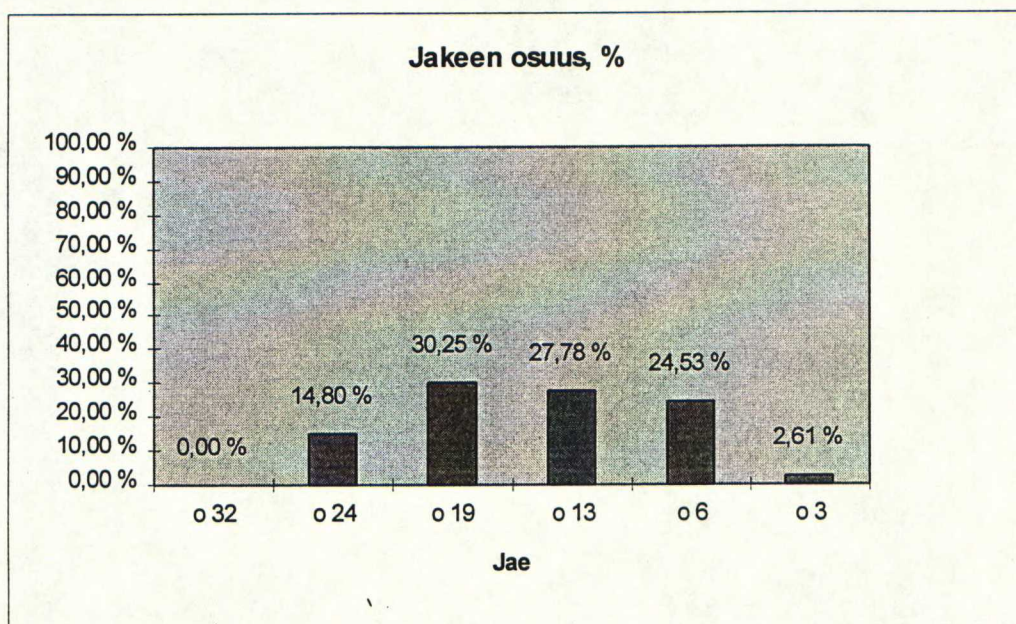
Alkuperäisen koesuunnitelman mukaisesta Antrakininonin ja Polysulfidin tutkimisesta imeytyksessä luovuttiin. Myöhemmin saatujen tuloksien perusteella pidettiin tärkeämpänä korvata ne koesuunnitelmassa tietyillä kappalukutasoilla, joilla selvitettiin tarkemmin H-tekijän vaikutusta MCC-prosessissa. Nämä tasot asetettiin saatujen osatulosten perusteella. Lisäksi suoritettiin joitakin täydentäviä imeytysvaiheen sulfidikonsentraatioon liittyviä MCC-keittoja.

Tuloksien analysoinnissa käytettiin Taguchi-menetelmää, joka on esitetty liitteessä 2.



## 9.2 Käytetty hake ja lipeät

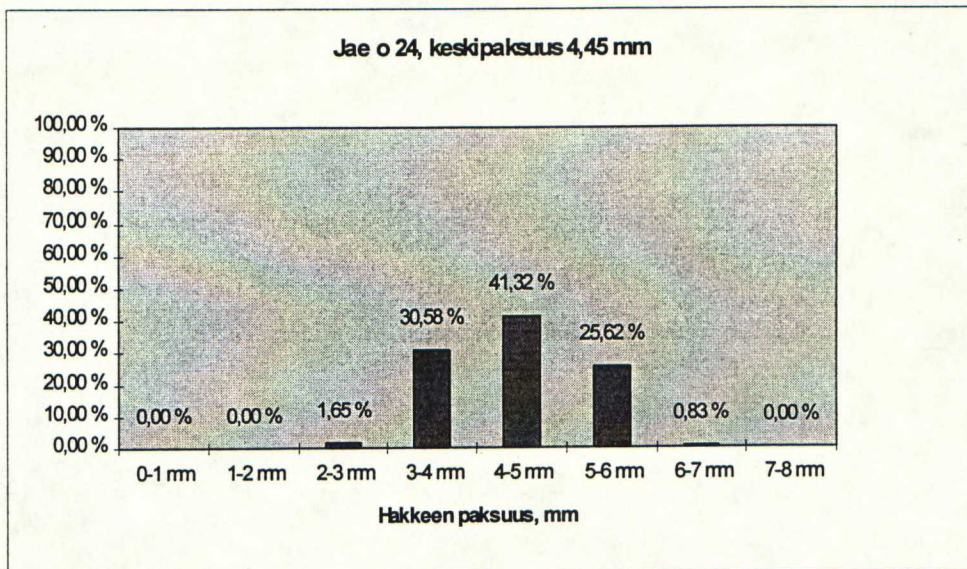
Esikokeissa käytettiin ilmakeivää koivuhaketta, joka oli peräisin puunjalostuslaitoksen hakevarastosta. Hakkeesta seulottiin yli 6 mm paksuusjake sekä puru ( $\emptyset 3<$ ) pois. Varsinaisessa koesuunnitelmassa käytettiin koivutehdashaketta, joka oli peräisin vastahakettetusta varastokasasta Metsä-Sellun Äänekosken tehtaalta. Hake käytettiin keittoihin tuoreena, joten se varastoitiin pakastettuna muovisäkeissä. Myös tästä hakkeesta seulottiin yli 6 mm paksuusjake sekä puru ( $\emptyset 3<$ ) pois. Koesuunnitelmassa käytetyn hakkeen kokojakauma on esitetty kuvassa 28.



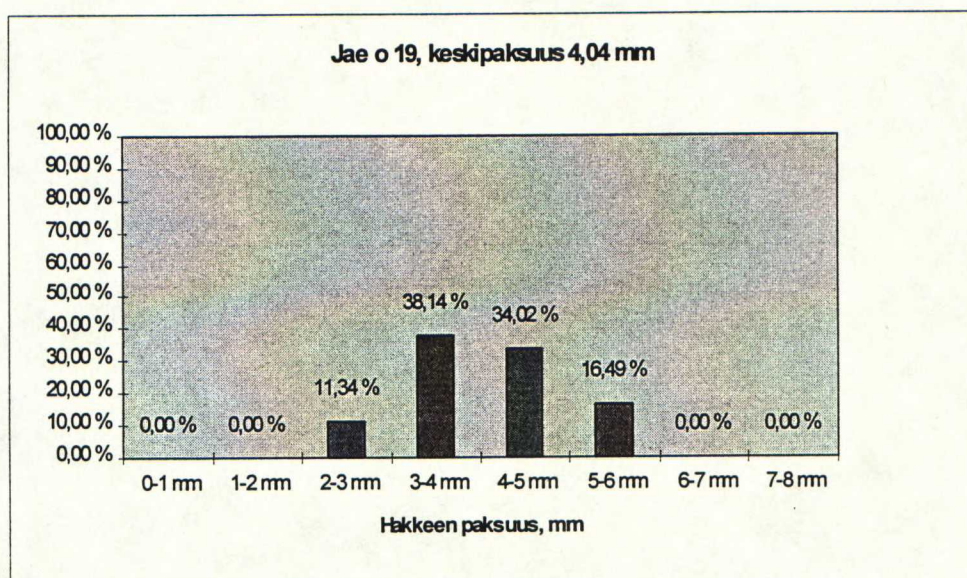
Kuva 28. Keittosuunnitelmassa käytetyn hakkeen jakauma, seulottuna reikäseuloilla  $\emptyset 32$ ,  $\emptyset 24$ ,  $\emptyset 19$ ,  $\emptyset 13$ ,  $\emptyset 6$  ja  $\emptyset 3$ .

Hakkeen paksuus on keittymisen kannalta tärkeä ominaisuus, joten koesuunnitelmassa käytetyistä hakkeista tehtiin paksuusanalysointi. Jakeita mitattiin käsin 150 kpl ja laskettiin keskipaksuudet näiden keskiarvona. Saadut tulokset on esitetty kuvissa 29, 30, 31, 32 ja 33.

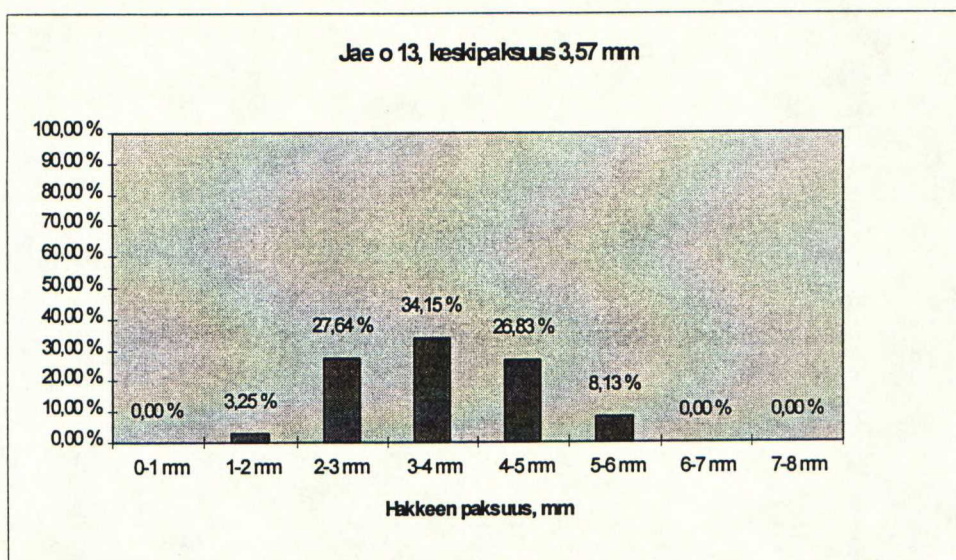




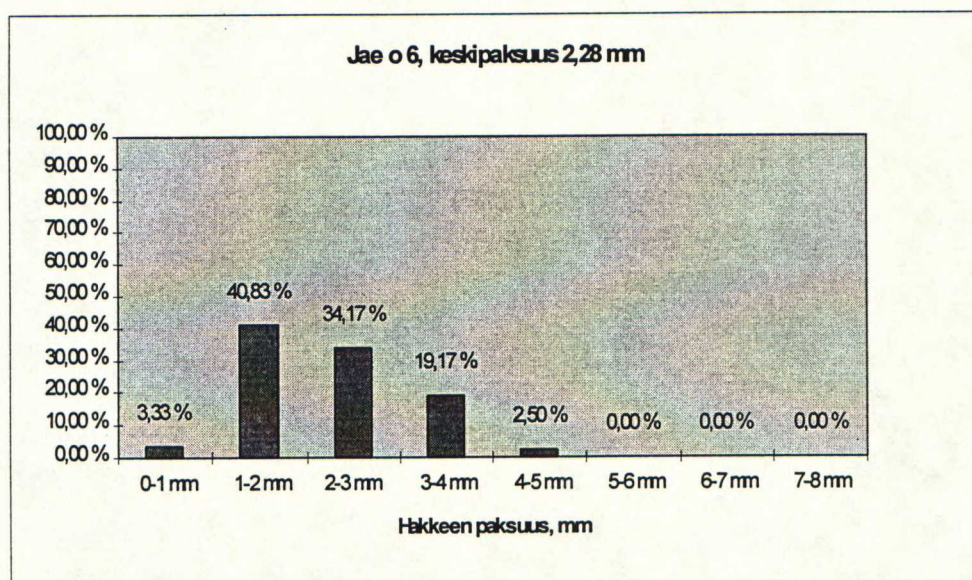
Kuva 29. Jakeen Ø 24 paksuusjakauma.



Kuva 30. Jakeen Ø 19 paksuusjakauma.

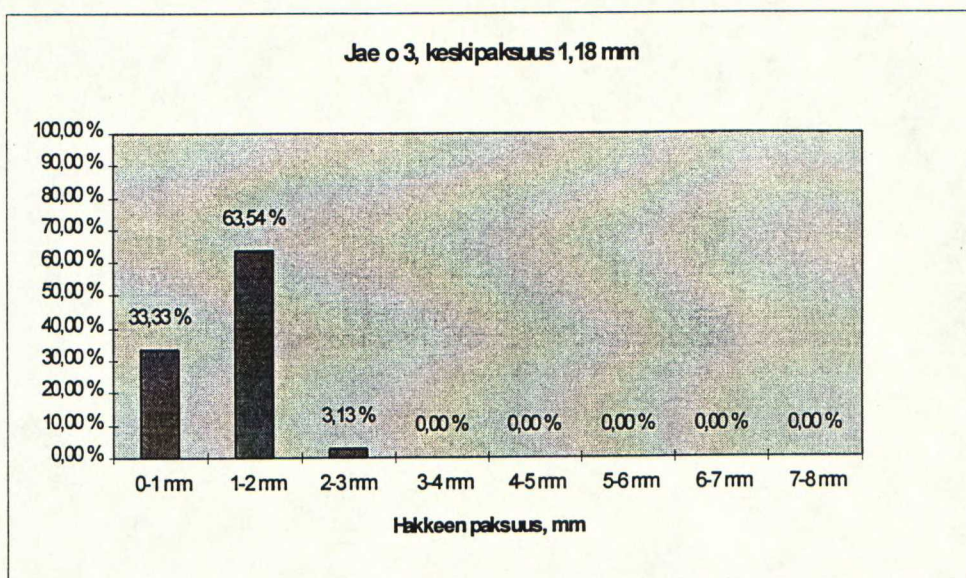


Kuva 31. Jakeen Ø 13 paksuusjakauma.



Kuva 32. Jakeen Ø 6 paksuusjakauma.





Kuva 33. Jakeen Ø 3 paksuusjakauma.

Koesuunnitelmassa käytetyistä jakeista mitattiin lisäksi hakepituudet, jotka on esitetty taulukossa 11. Jakeille laskettiin mitausten keskiarvona keskipituudet sekä keskihajonta.

Taulukko 11. Koesuunnitelmassa käytettyjen hakkeiden keskipituudet ja -paksuudet sekä pituus/paksuus -suhde.

Jae	Paksuus	Pituus	Pituuden keskihajonta	Pituus/Paksuus
	mm	mm	mm	
Ø 24	4,45	28,53	3,15	6,41
Ø 19	4,04	27,82	5,72	6,89
Ø 13	3,57	27,79	6,10	7,78
Ø 6	2,28	22,90	6,40	10,04
Ø 3	1,18	14,24	7,93	12,07



Jakeiden keskipituudet ovat yleisesti samaa tasoa, mitä normaali koivuhakkeella, mutta keskipaksuudet ovat selvästi pienempiä. Tämän seurauksena on keitoissa oletettavissa suurempi alkalinen kuluutus pyrittäessä tiettyyn kappaluukuun mutta myös korkeampi saanto ja pienempi rejektimäärä. Huomionarvoista on, ettei jakeiden Ø 24, Ø 19 ja Ø 13 keskipituudessa ole juurikaan eroa.

Suuren pituus/paksuus -suhteen seurauksena diffuusion avulla tapahtuva aineensiirto tapahtuu pääasiassa hakkeiden paksuussuunnassa. Lisäksi keittimen pakkautumistiheys on alhainen.

Osassa esikokeita käytettiin kiinteitä kemikaaleja NaOH ja Na<sub>2</sub>S, jotka liuotettiin ionivaihdettuun veteen. Käytetyt valko-, viher- ja mustalipeät olivat tehdaslipeitä Metsä-Sellun Äänekosken tehtailta.

### 9.3 Laboratoriokeittojen suoritus

Ensimmäiset koekeitot suoritettiin Teknillisen Korkeakoulun selluloosatekniikan laboratorion 6-paikkaisella ilmahaudekeittimellä. Liitteessä 3 on esitetty keittimen sekä keittopommien rakenne.

Keittolaitteistoon kuuluu keitin, pommien kiinnitysteline ja kuusi keittopommia, joiden tilavuus on 2,5 l. Instrumentointiin kuuluu pommin ja kammion lämpötila-anturit, nosto- ja ylläpitotehon säätimet, pommien pyörityskytkin, vesijäähdytyskytkin ja kolme ilmajäähdytysluukku. Lämpötilan säätö tapahtuu pommissa olevan lämpötilan mukaan.

Pommeihin annosteltiin 300 g absoluuttisen kuivaa haketta ja lisättiin keittoneste, jonka jälkeen ne siirrettiin keittimeen ja suoritettiin keitto.

Keiton jälkeen pommit jäähdytettiin vesialtaassa ja hakkeet siirrettiin diffusööripönttöön, jossa niitä pestiin kylmällä vedellä yön yli. Pesty massa lingottiin suljetussa linkopussissa ja homogenoitiin kokonaissaannon määrittystä varten. Homogenoidut massat säilytettiin muovipusseissa kylmähuoneessa.



Pakkokierto- ja MCC-keitot suoritettiin Teknillisen Korkeakoulun Selluloosatekniikan Laboratorion pakkokiertokeittimellä nro. 2. Liitteessä 4 on esitetty keittimen ja sen oheislaitteiden virtauskaavio.

Keittolaitteistoon kuuluu keitin, lämmönvaihdin, kolme liemisäiliötä ja kiertopumppu. Liemisäiliöt LT1 ja LT2 ovat lämmitettäviä. Instrumentointiin kuuluu keittimen lämpötilan mittaus kannesta ja alakiertoputkesta, painemittari, paineensäätöinen kaasausventtiili ja lämmönvaihtimeen höyryä säätävä höyryventtiili. Lämpötilan ohjaus tapahtuu kansilämpötilan mukaan.

Haketta keitettiin 2900 g absoluuttisen kuivaksi laskettuna. Koesuunnitelman keitoille yhteiset olosuhteet on esitetty taulukossa 12.

Taulukko 12. Koesuunnitelman keitoille yhteiset olosuhteet.

Neste/puu -suhde	5/1
Alkalijako (imeytys/myötävirta/vastavirta)	65 %/15 %/20 %
Valkolipeän väkevyys (tehollinen alkali)	111,6 gNaOH/l
Valkolipeän sulfidikonsentraatio	61,1 gNaOH/l
Viherlipeän väkevyys (tehollinen alkali)	46,1 gNaOH/l
Viherlipeän sulfidikonsentraatio	66,1 gNaOH/l
Mustalipeän väkevyys (tehollinen alkali)	13,0 gNaOH/l
Mustalipeän sulfidikonsentraatio	26,0 gNaOH/l
Mustalipeän orgaaninen aines	225,0 g/l
Pasutusaika	5 min
Pasutuslämpötila	110 °C
Pasutuspaine	noin 0,4 bar
Imeytysaika	30 min
Imeytyslämpötila	120 °C
Nosto 80 °C-120 °C	10 min
Nosto 120 °C-160 °C	20 min
Keittolämpötila	160 °C
myötävirtavaihe aika	60 min



Pasutus suoritettiin johtamalla keittimeen höyryä sen pohjasta, säädettävän kansiventtiilin ollessa auki. Kun ylälämpömittarista huomattiin höyryn tulevan läpi, säädettiin höyryn tuloa manuaalisesti, jolloin keittimen lämpötila ja paine saatiin sopiviksi. Pasutusaikaa alettiin mitata lämpötilan noustua 110°C:een. Pasutuksen jälkeen keitin avattiin ja kuumien hakkeiden päälle kaadettiin huoneenlämpöinen MCC-keiton ensimmäinen lipeäännos (65 %). Tämän jälkeen keitin suljettiin ja lämpötila nostettiin manuaalisesti 80°C:een, jonka jälkeen keittimen ohjelma käynnistettiin. Pakkokier-tokeitoissa alkaliannos lisättiin kokonaisuudessaan pasutuksen jälkeen, eikä varsinaista imeytysvaihetta suoritettu.

Imeytysajan kuluttua lisättiin MCC-keiton toinen lipeäännos (15 %) väkevänä valkolipeänä. Lipeää ei ollut mahdollista lämmittää, mutta käytännössä nestetilavuus oli niin pieni, ettei lämpötilan nousu häiriintynyt millään tavalla.

Myötävirtavaiheen päätyttyä lisättiin viimeinen MCC-keiton lipeäännos (20 %) erillisistä lämmitettävistä säiliöistä siten, että vastavirtavaihetta simuloitiin poistamalla 5 min välein 1 l keitinlipeää ja lisäämällä 1 l laimennettua valkolipeää. Lisättävän valkolipeän konsentraatio valittiin niin, että kokonaisalkalin kulutus myötävirtavaiheessa oli noin 20 %. Tämä ei tosin kaikissa keitoissa ollut mahdollista johtuen pitkistä keittoajoista, jolloin keitinlipeän alkalikonsentraatiota ei voitu laskea liian alhaiselle tasolle.

Keitto lopetettiin tyhjentämällä keittoliemi keittimen pohjasta. Syrjäytetty lipeä sekä keitinlipeä otettiin talteen määrityksiä varten. Kuumat hakkeet siirrettiin pesupönttöön, jossa pesu suoritettiin lämpimällä vedellä yön yli. Pesun alussa pH pidettiin riittävän korkealla johtamalla siihen muutaman tunnin ajan laimeaa puskuriliuosta ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Pesty massa lingottiin suljetussa linkopussissa ja homogenoitiin kokonaissaannon määritystä varten. Tämän jälkeen massa märkähajotettiin ja tasolajiteltiin 0,35 mm:n rakolevyllä rejektin määritystä varten. Lajitellut massat säilytettiin muovipusseissa kylmähuoneessa.



#### 9.4 Suoritetut määritykset

Koesuunnitelman massoista tehtiin seuraavat perusmääritykset:

- kokonaissaanto
- rejekti
- kappaluku
- viskositeetti
- kuidunpituus
- ISO-vaaleus

Esikokeiden massoista tehtiin vain ne perusmääritykset, jotka katsottiin kulloinkin tarpeelliseksi.

Koesuunnitelman syrjäytys- ja jäännöslipeistä tehtiin jäännösal-  
kali- ja sulfidipitoisuusmääritykset. Käytetyt standardit ja työ-  
menetelmät on selostettu liitteessä 5.

### 10. LABORATORIOKEITTOJEN TULOKSET

#### 10.1 6-paikkainen ilmahaudekeitin

##### 10.1.1 Tavoite, lähtökohdat

Metsä-Sellun Äänekosken tehtailla käytetään koivu MCC-prosessissa suhteellisen alhaista keittolämpötilaa 152°C. Keitettäessä laboratorio-oloissa alhaisilla lämpötiloilla, tulevat keittoajat yleensä pitkiksi. Tavoitteena oli selvittää alhaisen keittolämpötilan vaikutusta H-tekijään sekä koivun keittymiseen laboratorio-oloissa. Lisäksi haluttiin saada perustietoa eri alkaliannosten vaikutuksesta koivukeitossa.

Työssä käytettiin ilmakeivaa koivuhaketta (kuiva-aine 92,5 %), joka oli peräisin Puunjalostuslaitoksen hakevarastosta sekä kiinteitä kemikaaleja (NaOH, Na<sub>2</sub>S), jotka oli liuotettu ionivaihdettuun veteen. Keitto-olosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 13.

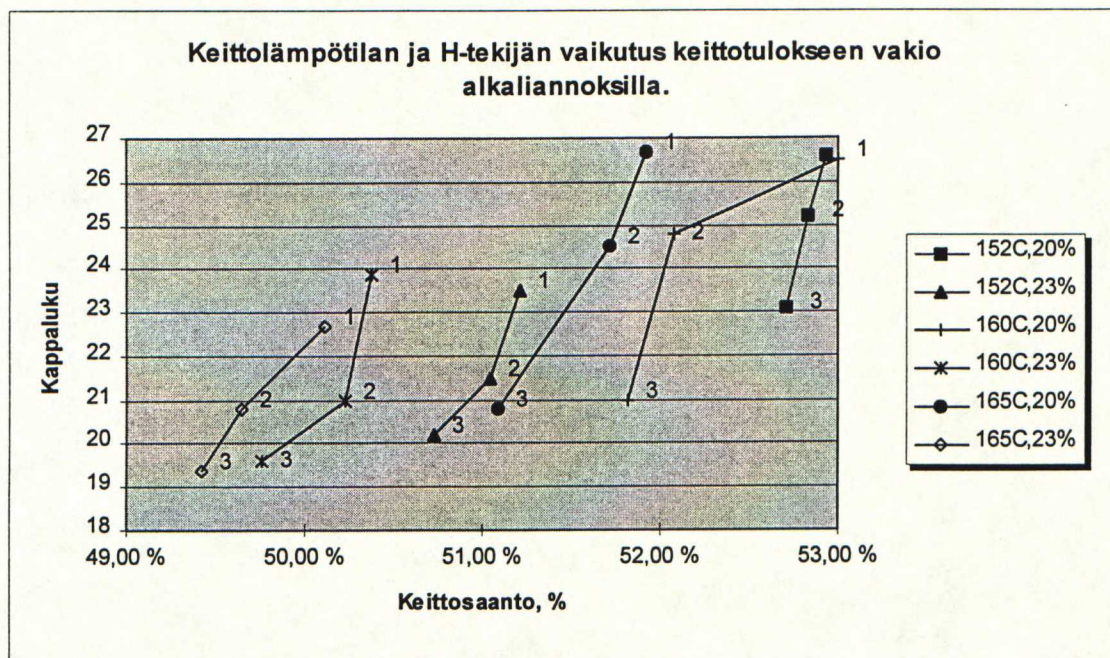
### 10.1.2 Keittotulokset

Taulukko 13. 6-paikkaisen ilmahaudekeittimen keitto-olosuhteet ja saadut tulokset.

Keitto- pommi nro.	Lämpötila °C	teh.alk. annos %	sulfidi- teetti %	H-tekijä	Keitto- saanto %	kappa- luku
1-1	152°C	20 %	45 %	800	52,93 %	26,6
1-2	152°C	20 %	45 %	1050	52,83 %	25,2
1-3	152°C	20 %	45 %	1300	52,71 %	23,1
1-4	152°C	23 %	45 %	800	51,21 %	23,5
1-5	152°C	23 %	45 %	1050	51,04 %	21,5
1-6	152°C	23 %	45 %	1300	50,72 %	20,2
2-1	160°C	20 %	45 %	800	53,00 %	26,5
2-2	160°C	20 %	45 %	1050	52,08 %	24,8
2-3	160°C	20 %	45 %	1300	51,82 %	21,0
2-4	160°C	23 %	45 %	800	50,38 %	23,9
2-5	160°C	23 %	45 %	1050	50,23 %	21,0
2-6	160°C	23 %	45 %	1300	49,77 %	19,6
3-1	165°C	20 %	45 %	800	51,92 %	26,7
2-2	165°C	20 %	45 %	1050	51,72 %	24,5
2-3	165°C	20 %	45 %	1300	51,09 %	20,8
2-4	165°C	23 %	45 %	800	50,12 %	22,7
2-5	165°C	23 %	45 %	1050	49,65 %	20,8
2-6	165°C	23 %	45 %	1300	49,43 %	19,4



Kuvassa 34 on esitetty tuloksien perusteella graafisesti keittolämpötilan ja H-tekijän vaikutus keittotulokseen.



1 = H-tekijä 800      2 = H-tekijä 1050      3 = H-tekijä 1300

Kuva 34. Keittolämpötilan ja H-tekijän vaikutus keittotulokseen, keitetessä koivua laboratorioeräkeittimellä, kahdella vakioalkaliannoksilla.

Tuloksista nähdään H-tekijän olennainen vaikutus keittotulokseen. H-tekijän nosto alentaa muihin keittotekijöihin verrattuna eniten kappaa suhteessa saantoon. Alkaliannoksen nosto alentaa myös kappaa, mutta huonontaa selvästi saantoa. Lämpötilan nosto ei paranna kappaa juuri ollenkaan, mutta näkyy selvänä saannon menetyksenä.



Mikäli keittolämpötilan vaikutus H-tekijään olisi vakio, olisivat vakioalkaliannoksella eri lämpötiloissa, yhtäläisillä H-tekijöillä keitetyt massat samoilla saanto- ja kappalukutasoilla. Tuloksiin vaikuttavat tosin pasutuksen ja varsinaisen imeytysvaiheen puuttuminen, jotka olennaisesti parantaisivat keittotulosta. Näiden vaiheiden puuttumisen vuoksi varsinainen penetraatioaste jää heikoksi, jolloin suurempien lämpötilojen vaikutus näkyy lähinnä hiilihydraattien pilkkoutumisen nopeutumisena (saannon menetyksenä), eikä delignifioitumisen nopeutumisena. Penetraatioasteen alhaisuuden vuoksi ei suhteellisen suurilla alkaliannoksilla, keittoajoilla ja lämpötiloilla päästy keitoissa alle 19-kappaluvun, vaan kärsittiin saantomenetyksiä.

H-tekijän ja alkaliannoksen vaikutusta tarkasteltaessa on huomiotava, että keitoissa käytetystä hakkeesta oli seulomalla poistettu paksuimmat jakeet, jolloin hake muodostui pääosin ohuemmista keskijakeista. Näihin jakeisiin alkaliannoksen ja H-tekijän korotus suhteessa saantoon vaikuttaa paksumpaa haketta enemmän.

Tähän samaan koesarjaan liitettiin yksi pakkokiertokeitto sekä yksi MCC-keitto käyttäen samoja hakkeita ja lipeitä.

## **10.2 Pakkokiertokeitto, MCC-keitto**

### **10.2.1 Tavoite, lähtökohdat**

Keittojen tavoitteena oli antaa ilmahaudekeittojen ohella lisätietoa koivun keittymisestä sekä eri prosessien vaikutuksesta keittotulokseen. Saatuja tuloksia käytettiin pohjatietona varsinaisen koesuunnitelman laatimisessa. Keittolämpötilat ja H-tekijät pidettiin tehdastasolla (alhaisina), mutta alkaliannosta nostettiin kappatavoitteen saavuttamiseksi. Käytetyt keitto-olosuhteet sekä tulokset on esitetty taulukoissa 14 ja 15.



MCC-keiton vastavirtavaiheen alkalikonsentraatioksi valittiin vastaavista havukeitoista saatujen kokemuksien perusteella 16 gNaOH/l. Alkalikonsentraatiot saadaan keittokokemuksien perusteella, eikä niihin ole olemassa ohjeellisia arvoja. Niiden avulla voidaan rajallisesti muuttaa keiton alkalijakoa sekä kulunutta kokonaisalkalia. Simuloitaessa ajallisesti pitkiä vastavirtavaiheita MCC-keitossa, on käytettävä suhteellisen korkeita alkalikonsentraatioita, jotta lipeiden jäännösalkalit pysyvät riittävän korkeina. Keiton jälkeen jäännös- ja syrjäytyslipeän alkalipitoisuudet mitattiin ja näiden perusteella laskettiin alkalijako sekä keitossa kulunut kokonaisalkalimäärä.

Työssä käytettiin ilmakeivää koivuhaketta (kuiva-aine 92,5 %), joka oli peräisin Puunjalostuslaitoksen hakevarastosta sekä kiinteitä kemikaaleja (NaOH, Na<sub>2</sub>S), jotka oli liuotettu ionivaihdettuun veteen.

#### 10.2.2 Pakkokierto- ja MCC-keiton keittotulokset

Taulukko 14. Pakkokierto- ja MCC-keiton keitto-olosuhteet ja tulokset.

	Lämpötila °C	teh.alk. annos %	sulfidi- teetti %	H-tekijä	Keitto- saanto %	kappa- luku
Pakkokierto						
keitto	152°C	24 %	45 %	900	49,75 %	20
MCC-keitto	156°C	24 %	45 %	1020	49,76 %	17

Taulukko 15. Pakkokierto- ja MCC-keiton keitto-olosuhteet ja tulokset.

	Jäännösalk., vastavirta- vaihe gNaOH/l	Jäännösalk., myötävirta- vaihe gNaOH/l	Keitossa kulu- nut alkali, teh. alk. %	Toteutunut alkalijako
MCC-keitto	11,05	14,51	25,46 %	61%/14%/25%

MCC-keiton toteutunut alkalijako oli 61%/14%/25%. Jäännösalkalit olivat riittävän korkeita, joten vastavirtavaiheen alkalikonsentraatio olisi voinut olla alempi, jolloin alkalijako ja keitossa kulunut kokonaisalkali olisi saatu lähelle haluttuja arvoja. Saadun alkalijaon perusteella valittiin koesuunnitelman vastavirtavaiheessa lisättävien alkalien väkevyydet, jotka on esitetty taulukossa 16.

Taulukko 16. Koesuunnitelman vastavirtavaiheessa lisättävien alkalien väkevyydet.

Koesuunnitelman alkaliannos	Vastavirtavaiheen alkalikonsent.
22 %	14 gNaOH/l
23 %	15 gNaOH/l
24 %	16 gNaOH/l



Saaduista tuloksista nähdään MCC-prosessin edulliset vaikutukset keittotulokseen. Samalla saantotasolla päästään noin 2-3 yksikköä alhaisempiin kappalukuihin verrattuna konventionaaliseen keittotaapaan. Kappaero saadaan aikaan lähinnä vastavirtavaiheessa, jossa lipeän laimenemisen myötä diffuusionopeus saadaan korkeammaksi ja ligniinipitoisuus alemmaksi. Tämä näkyy vastavirtavaiheen suurentuneena alkalien kulutuksena sekä keitossa kuluneen kokonaisalkalien kasvuna.

Ilmahaude-, pakkokierto-, ja MCC-keiton tuloksista pääteltiin, ettei tehdasoloja simuloimalla laboratoriokeitoissa tulla pääsemään kappalukutasolle 15 tai alle. Tämän perusteella koesuunnitelman H-tekijää ja keittolämpötilaa korotettiin verrattuna tehdasoloihin. Näitä keittotekijöitä muutettaessa oli keiton selektiivisyyteen kiinnitettävä erityistä huomiota, jotta saantomenetyksiltä vältyttäisiin. Tämä merkitsi erityisesti imeytyksessä saavutettavan penetraatioasteen optimoimista. Muut keitto-olosuhteet pidettiin ennallaan.

Korkeista alkaliannoksista johtuen keittojen saannot olivat erittäin alhaisia. Vaikka hakkeita pasutettiin 10 min 110°C:ssa ja MCC-keitossa suoritettiin 30 min imetysvaihe, ei penetraatioastetta vieläkään saatu korkeaksi. Tämän seurauksena hiilihydraattihäviö, erityisesti ksylaanin, oli suuri ja massojen kappaluvut jäivät korkeiksi.

Penetraatioasteen alhaisuus on selitettävissä hakkeen muuttuneilla kuituominaisuuksilla. Keitoissa käytetyn ilmakeivon koivuhakkeen (92,5 %) soluseinämä on kuivuessaan painunut kasaan, eikä sitä normaali pasutuksella/imeytyksellä saada turpoamaan. Tämän seurauksena keittokemikaalit eivät pääse kohteisiinsa ja varsinainen delignifioituminen jää vähäiseksi. Lisäksi soluseinämän kuivuessa muodostuu kemiallisia sidoksia, jotka osaltaan heikentävät penetraatiota ja myöhemmin diffuusiota. Kuivuttuaan soluseinämä ei enään normaalikeivon (esimerkiksi vedessä liuottamalla, pasutuksella) täysin palaudu ennalleen, joten hakkeen kuivumista/suuria kosteuden vaihteluja tulee ennen keittoa välttää.



Tuoreen hakkeen käytön ohella toinen penetroitumisen optimoinnin perusedellytys on hakkeen oikea kosteus. Parhaimpaan tulokseen päästään, kun hakkeen soluseinäämä on turvonnut mutta soluontelossa ei ole vettä. Tämä tila saavutetaan hakkeen kuiva-aineen ollessa noin 57-58 %.

Tuloksien perusteella laboratoriokeitoissa päädyttiin tehdashakkeen osalta käyttämään vastahaketettua koivuhaketta, jonka absoluuttinen kuiva-aine oli lähellä 58 %:a. Hake varastoitiin pakastettuna.

### 10.3 Koesuunnitelman MCC-keitot

#### 10.3.1 Tavoite, lähtökohdat

Koesuunnitelman päätavoitteena oli selvittää eri sulfidikonsentraatioiden vaikutusta MCC-prosessin imeytysvaiheessa. Lisäksi keitoissa pyrittiin simuloimaan tehdasoloja. Saatujen aiempien koetulosten perusteella pidettiin lisäaineiden tutkimisen sijasta tärkeämpänä selvittää tarkemmin H-tekijän vaikutusta prosessiin, joten alkuperäisen koesuunnitelman lisäaineet korvattiin eri kappalukutasoilla. Taulukossa 17 on esitetty eri tasoilla käytetyt H-tekijät. Valittujen kappalukutasojen ja -tavoitteiden vuoksi laboratorio MCC-keitot erosivat tehdaskeitoista H-tekijän sekä keittolämpötilan osalta. H-tekijää muuteltiin vastavirtavaiheessa ja keittolämpötila nostettiin 160°C:een. Muut keitto-olosuhteet vastasivat tehdasoloja.

Taulukko 17. Eri kappalukutasoilla käytetyt H-tekijät:

Kappalukutaso	H-tekijä
11	1442
14	974
18	773



H-tekijät valittiin osaksi laiteresurssien sekä prosessivaatimusten perusteella. H-tekijä 773 oli pienin arvo, jolla muita keittotekijöitä muuttamatta vastavirtavaihetta pystyttiin riittävästi simuloimaan ja H-tekijä 1442 suurin arvo, jonka vastavirtavaiheessa annosteltavan lipeäsäiliön kapasiteetti salli.

Koesuunnitelman lisäksi suoritettiin joitakin täydentäviä MCC-keittoja, joilla pyrittiin tarkentamaan imeytyksen sulfidikonsentraation vaikutusta koivukeitossa. Ylimääräisistä keitoista ei nähty aiheelliseksi tehdä kuin saanto, lipeä- ja kappamääritykset. Saadut tulokset on esitetty koesuunnitelman tuloksien yhteydessä.

Taulukossa 18 ja 19 on esitetty koesuunnitelman sekä täydentävien keittojen imeytyksen keittomuuttujat.

Taulukko 18. MCC-keittojen imeytysvaiheen koesuunnitelma

Koe Nro.	Sulfidi konsent.	Alk.annos, teh.alk.	Orgaaninen aines	Asetetut kappalu- tasot
	gS	%	g/l	
Koe 1	25	22 %	0	11
Koe 2	25	23 %	15	14
Koe 3	25	24 %	40	18
Koe 4	32,5	23 %	40	11
Koe 5	32,5	24 %	0	14
Koe 6	32,5	22 %	15	18
Koe 7	40	24 %	15	11
Koe 8	40	22 %	40	14
Koe 9	40	23 %	0	18

Alkuperäinen koesuunnitelma on esitetty liitteessä 6.

Taulukko 19. Täydentävien MCC-keittojen imeytysvaiheen koesuunnitelma.

Koe Nro.	Sulfidi konsent.	Alk.annos, teh.alk.	Orgaaninen aines	Asetetut kappalu- tasot
	gS	%	g/l	
Koe 10	17	24 %	0	11
Koe 11	25	24 %	0	11
Koe 12	40	24 %	0	11
Koe 13	25	24 %	15	11
Koe 14	40	24 %	40	11

Koesuunnitelman kemikaaliannoslaskentaa varten kehitin Exel-taulukkolaskentaa käyttävän ohjelman, joka annettujen alkuarvojen ja ehtojen mukaan laski keiton eri vaiheissa lisättävät kemikaali-/nestemäärät. Ohjelman perustana oli muodostaa halutut sulfidikonsentraatiot viherlipeän avulla ja samalla ylläpitää annetut alkuehdot. Ohjelman toimintakaavio oli seuraava:

1. Syötetään taulukkoon:
  - kemikaalien väkevyydet laskettuna gNaOH/l, (musta-, viher-, valkolipeä)
  - mustalipeän orgaanisen aineen määrä
  - haluttu alkaliannos (EA)
  - alkalijako
  - neste/puu -suhde
  - hakkeen kuiva-aine ja määrä abs.k.
  - imeytyksen sulfidikonsentraatio
  - imeytyksen orgaaninen ainemäärä



2. Ohjelma laskee:

- tarvittava hakemäärä
- imeytyksessä tarvittavan sulfidin ja alkalin määrät
- myötävirtavaiheessa tarvittavan sulfidin ja alkalin määrät
- neste/puu -suhteen ylläpito
- alkalijaon ylläpito
- imeytyksessä lisättävien musta- ja valkolipeiden määrät
- lisättävän veden määrä
- imeytyksessä lisättävän viherlipesän määrä annetuilla alkuehdoilla
- myötävirtakeitossa lisättävän alkalin määrä
- sulfiditeetit eri vaiheissa
- annettujen alkuehtojen mukaan laskettujen kemikaalimäärien oikeellisuuden tarkistus

3. Tulostaa:

- kaikki halutut tiedot

Liitteessä 7 on esitetty laskentataulukon pohja.

### 10.3.2 MCC-keittotulokset

Taulukossa 20 ja 21 on esitetty koesuunnitelman sekä täydentävien MCC-keittojen tulokset.

Taulukko 20. Koesuunnitelman ja täydentävien MCC-keittojen tulokset.

Koe Nro.	Vastavirta- vaiheen jään.alk.	Keiton jään. alk.	Vastavirta- vaiheen jään.alk:n. sulfidi- konsent.	Keiton jään.alk. sulfidi- konsent.	Keitossa kulunut teh.alk.
	gNaOH/l	gNaOH/l	gS/l	gS/l	%

Koesuunnitelman keitot:

Koe 1	6,05	9,19	2,54	4,48	27,3
Koe 2	5,71	7,69	4,57	5,41	24,3
Koe 3	7,03	8,20	5,80	6,01	22,9
Koe 4	7,86	10,09	3,61	6,35	27,1
Koe 5	6,29	8,39	5,12	6,83	25,5
Koe 6	4,15	5,52	6,24	7,61	21,5
Koe 7	8,36	11,14	4,27	7,25	28,6
Koe 8	5,20	7,12	6,40	8,97	23,2
Koe 9	3,92	5,65	7,68	9,38	22,9

Täydentävät keitot:

Koe 10	8,77	11,53	2,61	3,57	28,1
Koe 11	8,91	11,66	3,95	5,06	28,0
Koe 12	8,12	11,40	4,91	6,72	28,9
Koe 13	8,83	11,86	3,63	5,16	28,1
Koe 14	8,92	11,42	4,89	7,95	27,9



Taulukko 21. Koesuunnitelman ja täydentävien MCC-keittojen tulokset.

Koe Nro.	Toteutunut alk.jako %	Rejekti %	Keitto Saanto %	Kappa- luku	Viskosi- teetti
-------------	-----------------------------	--------------	-----------------------	----------------	--------------------

Koesuunnitelman keitot:

Koe 1	52/12/36	0 %	50,01 %	10,9	1294
Koe 2	62/14/24	0 %	52,81 %	15,2	1350
Koe 3	68/16/16	0 %	52,78 %	15,8	1325
Koe 4	55/13/32	0 %	51,32 %	11,7	1260
Koe 5	61/14/25	0 %	52,28 %	14,8	1340
Koe 6	66/15/18	0 %	53,95 %	15,1	1415
Koe 7	55/13/30	0 %	49,29 %	10,8	1213
Koe 8	62/14/24	0 %	52,88 %	16,0	1357
Koe 9	65/15/20	0 %	53,93 %	15,6	1422

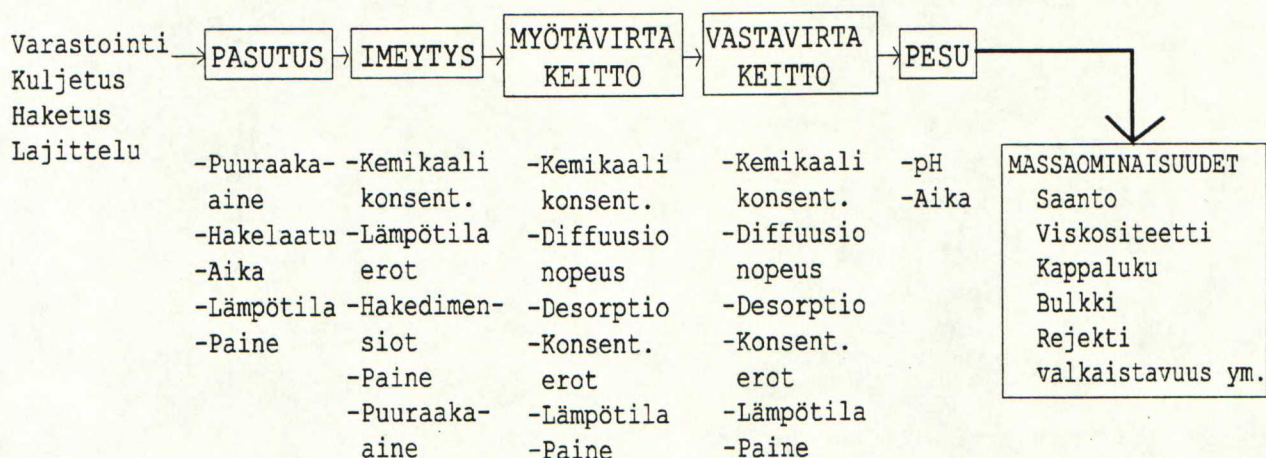
Täydentävät keitot:

Koe 10	55/13/32	0 %	48,53 %	11,1	-
Koe 11	56/13/31	0 %	48,95 %	10,9	-
Koe 12	54/12/34	0 %	49,11 %	10,8	-
Koe 13	56/13/32	0 %	48,96 %	10,9	-
Koe 14	55/13/31	0 %	49,14 %	11,0	-

Pitkistä keittoajoista johtuen vastavirtavaiheen alkalin kulutus oli huomattava, jolloin keitossa käytetyn tehollisen alkalin määrä nousi suurimmillaan jopa 28,6 %:iin. Tämän seurauksena alkalijako

65/15/20 % saavutettiin vain lyhyimmillä keittoajoilla. Vastavirtavaiheessa käytettyjä alkalikonsentraatioita ei kuitenkaan ollut mahdollista pienentää, sillä silloin jäännösalkalimäärät olisivat jääneet liian alhaisille tasoille. Jo nyt osassa keitoista jäätiin selvästi alle 10 gNaOH/l pitoisuuksiin.

Keitoille alunperin asetettu alin kappalukutavoite (15 tai alle) saavutettiin selvästi, jolloin saatiin tietoa imeytyksen muuttujien vaikutuksesta keitettäessä koivumassaa alhaisille kappaluvuille. Tekijät, joilla tähän päästiin voidaan eritellä kuvassa 35 olevan kaavion mukaisesti.



Kuva 35. MCC-prosessin eri vaiheet ja niihin vaikuttavat tekijät.

Kuvassa 35 on pilkottuna MCC-prosessin eri vaiheet ja niissä vaikuttavat tekijät. Kaaviota on syytä lähteä tarkastelemaan alusta, sillä eri vaiheissa suoritettut toimenpiteet vaikuttavat tätä seuraaviin vaiheisiin ja osaltaan kertautuvat prosessin lopussa.

Keitoissa käytetty hake koostui keskisuurista tasalaatuisista ja-keista, jolloin pasutuksen ja impregnoinnin vaikutus sekä delignifioituminen oli tehokkainta. Tuloksiin vaikuttivat lisäksi positiivisesti tehdashakkeiden suurempi pinnankarheus sekä suurempi murtumien määrä verrattuna laboratoriahakkeisiin.



Käytetty tehdashake oli tuoretta ja kuiva-aine pitoisuudeltaan 57-58 %. Nämä ominaisuudet antoivat hyvät edellytykset pasutuksen ja imeytymisen onnistumiselle. Penetraation osalta saatiin aikaan ideaalinen tilanne kaatamalla pasutettujen kuumien hakkeiden päälle kylmä keittoliipeä, jolloin hakkeen jäähtymisen myötä keittoliuoksen imeytyminen tapahtui tehokkaasti. Hyvin suoritettun pasutuksen, imetysvaiheen (penetraation) sekä osaksi käytetyn hakekojojakauman vuoksi ei keitoissa syntynyt rejektiä ja myötävirtavaiheiden jäännösalkalistasot olivat alhaisia.

Pasutuksen suoritukseen, joka on yksi edellytys korkean penetraatioasteen saavuttamiselle, ei tehtailla usein kiinnitetä riittävästi huomiota. Laboratoriossa pasutus pystyttiin suorittamaan erittäin tehokkaasti ja saatujen tuloksien perusteella voidaan spekuloida, tarvitaanko esimerkiksi MCC-prosessissa koko 30 min imeytysvaihetta mikäli pasutus suoritettaisiin optimaalisesti. Jos keittoliipeän ja kuumien hakkeiden kohdatessa penetraatioaste saataisiin heti alussa korkeaksi, voitaisiin lyhyen imeytyksen jälkeen siirtyä suoraan keittovaiheeseen (diffuusioon). Tällä oletuksella imeytystornin pohja voitaisiin osittain muuttaa keittimeksi, jolloin prosessin H-tekijää saataisiin kasvatettua. Tämä on yksi edellytys koivumassan keittämiselle alempiin kappalukuihin.

Kun imeytysvaihe oli hyvin suoritettu, pääsivät keittoreaktiot kunnolla käyntiin. Tästä eteenpäin keitosta tuli pitkälti diffuusion rajoitteinen. Imeytyksen jälkeen oli huolehdittava riittävästä alkali- ja rikkikonsentraation ylläpitämisestä. Osassa koesuunnitelman keitoista oli imeytyksen ja myötävirtavaiheen jälkeen alhaiset jäännösalkali- ja rikkitasot, joten osittaista ligniinin takaisinsaostumista on saattanut tapahtua.

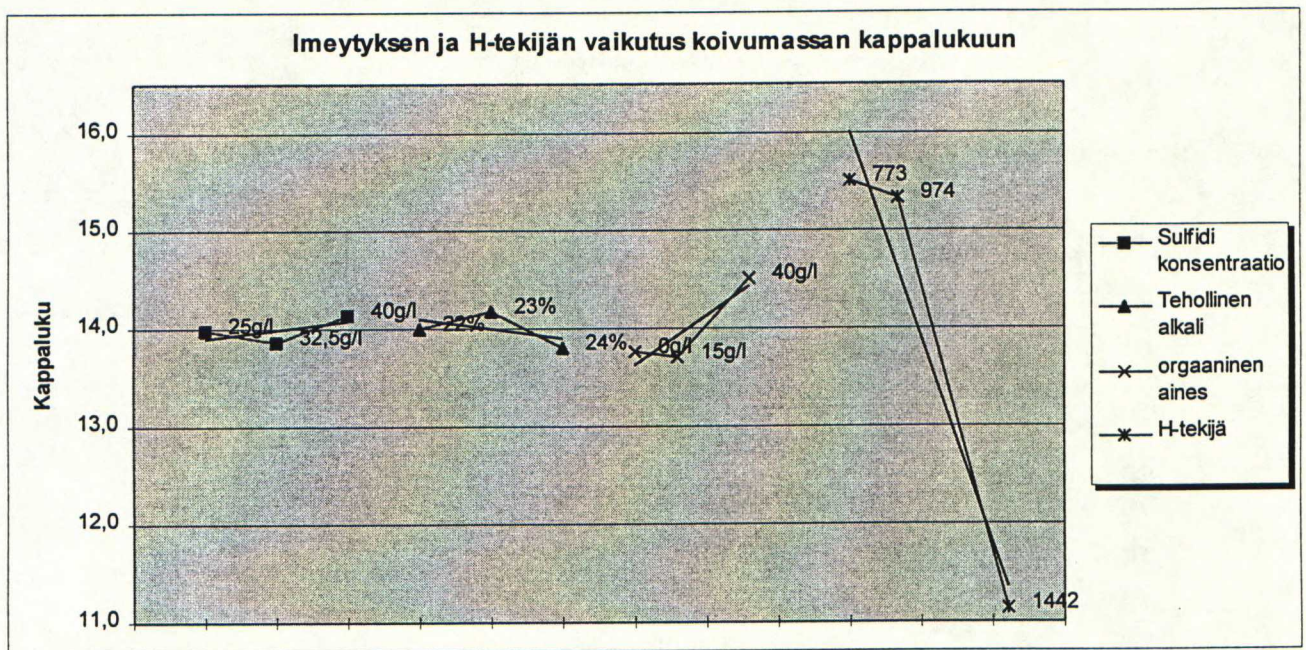
MCC-keiton vastavirtavaihe oli erittäin edullinen katsottaessa sen vaikutuksia keiton etenemiseen ja massaominaisuuksiin. Keiton diffuusionopeus lisääntyi konsentraatioerojen kasvaessa ja mustaliipeän joukossa poistui ligniiniä, jolloin massaominaisuudet parainivat sekä kondensoituvan ja takaisinsaostuvan ligniinin määrä väheni.



Massan pesun alussa huolehdittiin riittävän korkeasta pH:sta lisäämällä laimeata puskuriliuosta ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) muutaman tunnin (1-2 h) ajan pesuveteen.

### 10.3.2.1 Kappaluku

Kuvassa 36 on esitetty imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus koesuunnitelmassa saatuihin kappalukuihin.



Kuva 36. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus koesuunnitelman kappalukuihin.

Sulfidikonsentraation nostolla koesuunnitelmassa sekä täydentävissä keitoissa ei ollut vaikutusta kappalukuun. Lehtipuun syringyliryhmien lisäämä ligniinin reaktiivisuus saattoi nopeuttaa delignifioitumista niin, että käytettyjä pitoisuuksia korkeampia sulfidipitoisuuksia tarvitaan, jotta kondensoitumiselta kokonaan välttyttäisiin. Mikäli taas käytetyt sulfidipitoisuudet olivat koesuunnitelmassa yleisesti tarvittavaa pitoisuutta korkeampia, ei



sulfidi vaikuttanut enää jäännösligniinin määrään. Katsottaessa myötävirta- ja vastavirtavaiheen jäännössulfidimäärää, on erittäin vaikea sanoa, kumpi vaihtoehto on todennäköisempi. Jotta asiasta olisi saatu varmuus, olisi massoista pitänyt selvittää jäännösligniinissä oleva guaiasyyli-guaiasyyli -tyyppisten DPM-rakenteiden (DiPhenylMethane structure) määrä, johon tarvitaan NE-ANO analyysi, tai tehdä huomattava määrä lisäkokeita.

Tohtori Kari Kolpon kanssa käydyissä keskusteluissa/yhteisissä kokouksissa pohdittiin  $\text{HS}^-$ -ionin vaikutusta prosessissa ja päädyttiin seuraavaan:  $\text{HS}^-$ -ionin vaikutus keiton kappaluvun muodostamisessa on moninainen. Keittokemikaaleista ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{OH}^-$ )  $\text{HS}^-$ -ioni on heikompi emäs, mutta vahvempi nukleofiili kuin  $\text{OH}^-$ -ioni. Nukleofiilisyyteen perustuva reaktio ligniinin kanssa johtaa tehokkaampaan ligniinin fragmentoitumiseen kuin emäksisyyteen perustuva, joten  $\text{HS}^-$ -ioni saa aikaan tehokkaamman delignifioitumisen kuin  $\text{OH}^-$ -ioni.  $\text{OH}^-$ -ionin reaktio emäksenä ligniinin kanssa johtaa soodakeitolle tyypillisiin enolieetteri-rakenteisiin. Rikin puute reaktiovyöhykkeessä tulee ehkä haitallisimmin näkyviin ligniinin keitonaikaisen stabiloitumisen mahdollistumisena. Ligniinin stabiloitusreaktioiden todennäköisyys muodostaa liukenemattomia rakenteita jäännösligniiniin lisääntyy nopeassa delignifioitumisessa, koska keittoreaktiot vähentävät  $\text{HS}^-$ -ionien suhteellista osuutta reaktiovyöhykkeessä. Tehokkaan delignifioitumisen todennäköisyyttä, ligniinin keitonaikaiseen stabiloitumiseen verrattuna, voidaan nostaa lisäämällä  $\text{HS}^-$ -ionin osuutta reaktiovyöhykkeessä. Tämä nopeuttaa delignifiointia ja pienentää keiton aikana tapahtuvaa ligniinin stabiloitumista, mikä mahdollistaa keiton jatkamisen alhaisempaan jäännösligniinipitoisuuteen. Mikäli  $\text{HS}^-$ -ionit pääsevät keiton aikana loppumaan, voi jäännösligniinistä olla 80 % stabiloitunutta. Stabiloituminen tapahtuu rikin loppumisen jälkeen ensin nopeasti, hidastuen myöhemmin /48/.

Imeytyksessä saavutetun penetraatioasteen vaikutus kappaluvun muodostamisessa oli merkittävä. Tämä oli yksi perusedellytyksistä koivumassan keittämiselle alhaisiin kappalukuihin. Kun alkalia oli riittävästi, laski korkea penetraatioaste käytettävän alkaliannoksen määrän vaikutusta suhteessa saatavaan kappalukuun,



Korkeasta penetraatioasteesta johtuen alkaliannoksen nostolla oli vain hienoinen alentava vaikutus kappalukuun. Suuremmilla annoksilla kärsittiin lähinnä saanto (hiilihydraatti) menetyksiä. Alhaisten jäännössulfidien ja -alkalien vuoksi käytetyillä alkaliannoksilla on saattanut tapahtua ligniinin kondensoitumista.

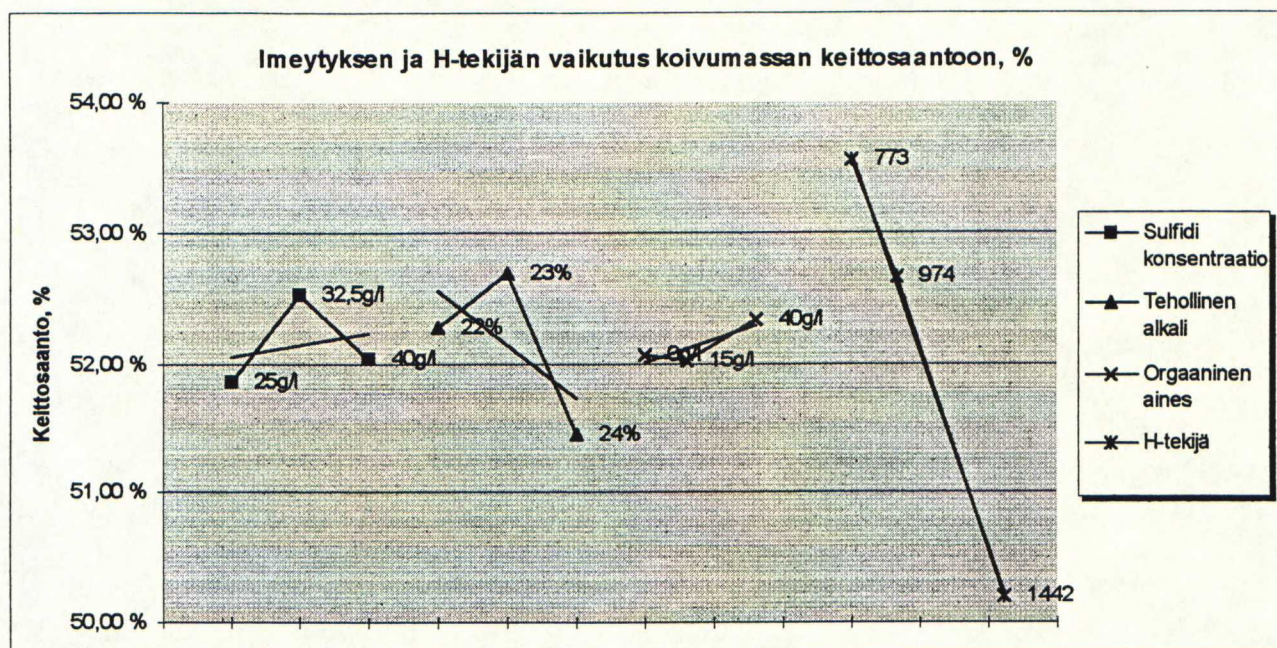
H-tekijä alensi luonnollisesti saatavaa kappalukua. Sen vaikutus oli suhteellisesti suurin verrattuna muihin käytettyihin muuttujiin. H-tekijällä oli lisäksi merkittävä vaikutus keitossa kuluneeseen kokonaisalkaliannokseen. Pitkillä keittoajoilla vastavirtavaiheessa kului huomattava määrä alkalia. Tulosten perusteella voidaan sanoa, että koivulla on alhaisiin kappalukuihin pääsemiseksi käytettävä pitkiä keittoaikoja, jotka lisäävät olennaisesti tarvittavan kokonaisalkalin määrää.

Orgaanisen aineen (mustalipeän) käyttö imeytyksessä aiheutti selvän nousun kappaluvuissa. Tämä oli seurausta keiton diffuusionopeuden pienenemisestä. Myöskään mustalipeän mukana tuleva ligniini ei vaikuttanut positiivisesti delignifioitumisprosessiin.



### 10.3.2.2 Keittosaanto

Kuvassa 37 on esitetty imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus koesuunnitelmassa saatuihin keittosaantoihin.



Kuva 37. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus koesuunnitelman keittosaantoihin.

Sulfidikonsentraation vaikutus imeytyksessä näkyi pienenä hiilihydraattisaannon paranemisena (0,5-0,7 %). Koska kappaluvuissa ei juurikaan tapahtunut muutosta, tuli tuloksista lähinnä esille keiton selektiivisyyden paraneminen eli rikin suojaava vaikutus delignifioitumisprosessissa.

H-tekijän vaikutus saantoon oli olennainen. Pitkillä keittoajoilla, jotka olivat välttämättömiä alhaisiin kappalukuihin pääsemiseksi, ei saanto menetyksiltä (lähinnä hiilihydraattien pilkkoutumiselta) voitu välttyä.

Alkaliannoksella oli selvä vaikutus saatavaan keittosaantoon. Äänekosken Metsä-Sellun tehtailla käytetään koivu MCC-prosessissa

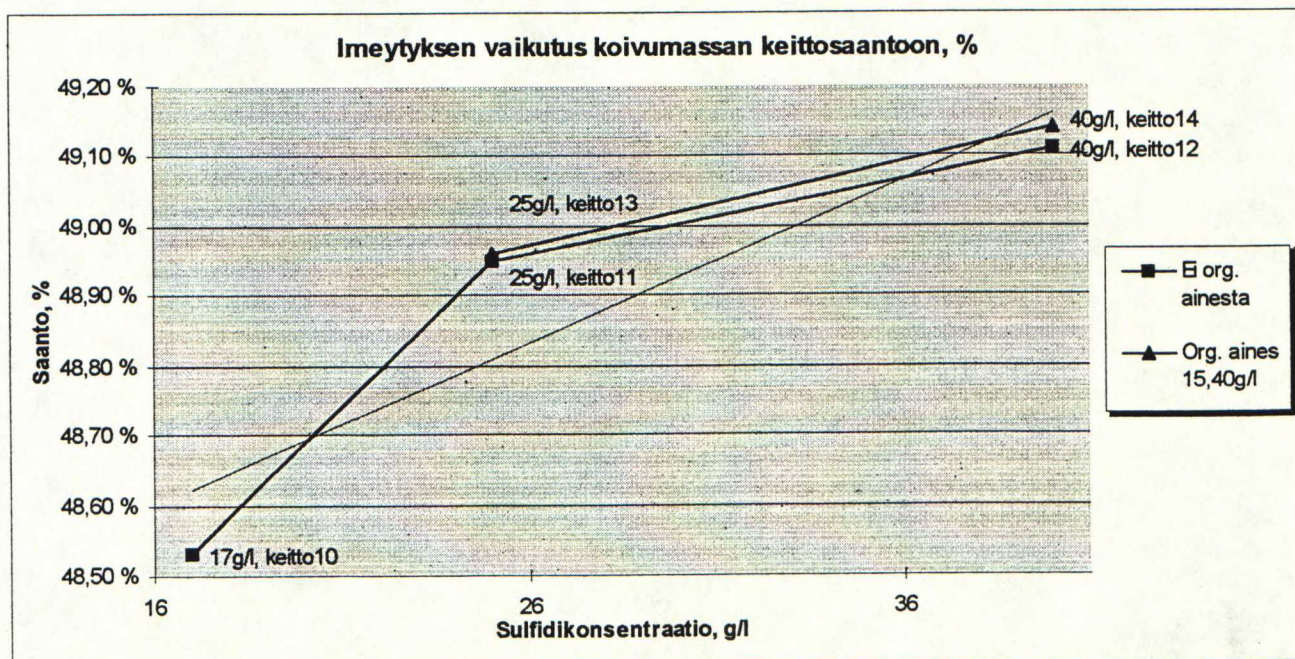


20-21 % tehollista alkaliannosta. Tätä määrää joudutaan saatujen tuloksien perusteella huomattavasti nostamaan, mikäli koivua pyritään keittämään alhaisiin kappalukuihin pitkillä keittoajoilla.

Imeytyksessä lisätty orgaaninen aines (mustalipeä) aiheutti pienen nousun kappaluvuissa, joka heijastui hienoisena saannon kasvuna.

Suurimmaksi ongelmaksi pitkillä keittoajoilla nousee hiilihydraattien saantomenetys. Tulevissa tutkimuksissa tulee keskittyä keinoihin, joilla tältä välttyttäisiin. Tämä merkitsee lähinnä erilaisten keiton lisäaineiden kehittämistä, joilla on hiilihydraatteja suojaava vaikutus delignifioitumisprosessissa. Lisäksi on kiinnitettävä huomiota vastavirtavaiheen alkalijaon ja -lisäyksen suorittamiseen, sillä nämä luovat perustan pitkien MCC-keittoprosessien onnistumiselle.

Täydentävien keittojen tavoitteena oli varmentaa sulfidikonsentraation vaikutusta keittosaantoon. Keittojen kappaluvut olivat samalla vertailutasolla (10,8-11,1). Kuvassa 38 on esitetty saadut tulokset graafisesti.



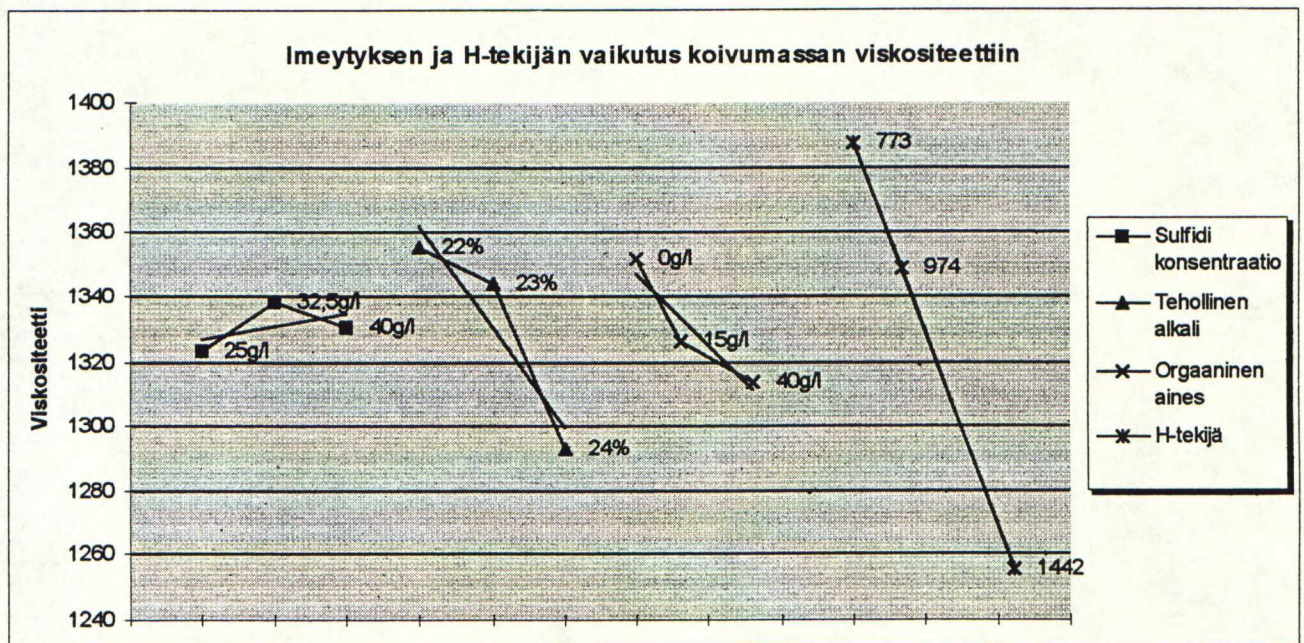
Kuva 38. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus täydentävien keittojen keittosaantoihin.



Saadut tulokset osoittivat koesuunnitelman tulosten ohella sulfidikonsentraation hienoisen parantavan vaikutuksen keiton selektiivisyyteen, jolloin päästään noin 0,5-0,7 % parempaan keittosaantoon. Myös orgaanisen aineksen parantava vaikutus keittosaantoon tuli jälleen esille. Saaduissa kappaluvuissa ei pitkällä keittoa-joilla ollut juurikaan eroja.

### 10.3.2.3 Viskositeetti

Kuvassa 39 on esitetty imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus koesuunnitelmassa saatuihin viskositeetteihin.



Kuva 39. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus koesuunnitelman viskositeetteihin.

Sulfidikonsentraation nostolla oli ainoana imeytysvaiheen muuttujana viskositeettia parantava vaikutus. Tämä tuki kirjallisuudesta saatuja tietoja, joiden mukaan sulfidi-ionilla on hienoinen vaikutus massan viskositeetin muodostamisessa.

Keiton lopussa olevan ligniinipitoisuuden vaikutus viskositeettiin tuli näkyviin keittotuloksissa. Imeytyksessä lisätty mustalipeä



kasvatti keiton lopussa olevan mustalipeän ligniinimäärää, jolloin massan viskositeetti luonnollisesti huononi.

H-tekijä sekä alkaliannos alensivat viskositeettia suhteellisesti eniten verrattuna muihin keittotekijöihin.

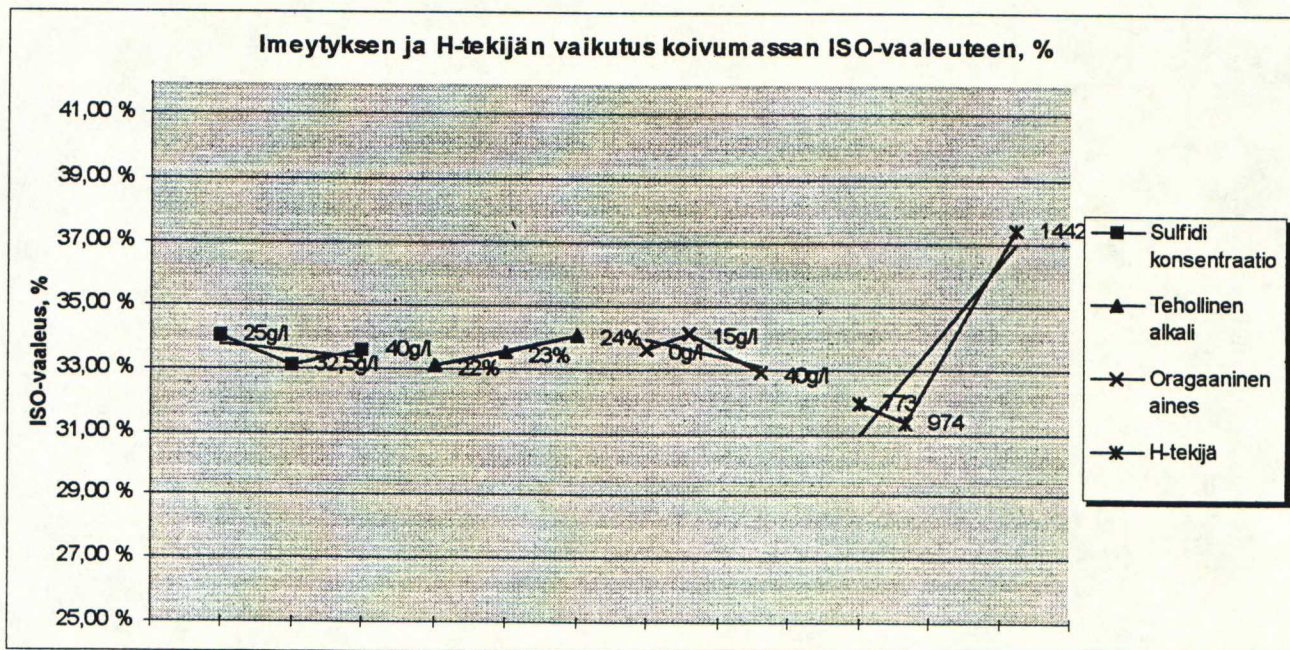
## 10.4 Paperitekniset ominaisuudet

### 10.4.1 Tavoite, lähtökohdat

Tavoitteena oli selvittää, oliko käytetyillä imeytysvaiheen muuttujilla vaikutusta massojen paperitekniisiin ominaisuuksiin (ISO-vaaleus, Kuidunpituus). Tutkimus rajattiin koskemaan koesuunnitelmasta saatuja valkaisuemattomia massoja.

### 10.4.2 ISO-vaaleus

Kuvassa 40 on esitetty imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus koesuunnitelmassa saatuihin valkaisuemattoman massan ISO-vaaleuksiin.



Kuva 40. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus koesuunnitelman valkaisuemattomien massojen ISO-vaaleuksiin.

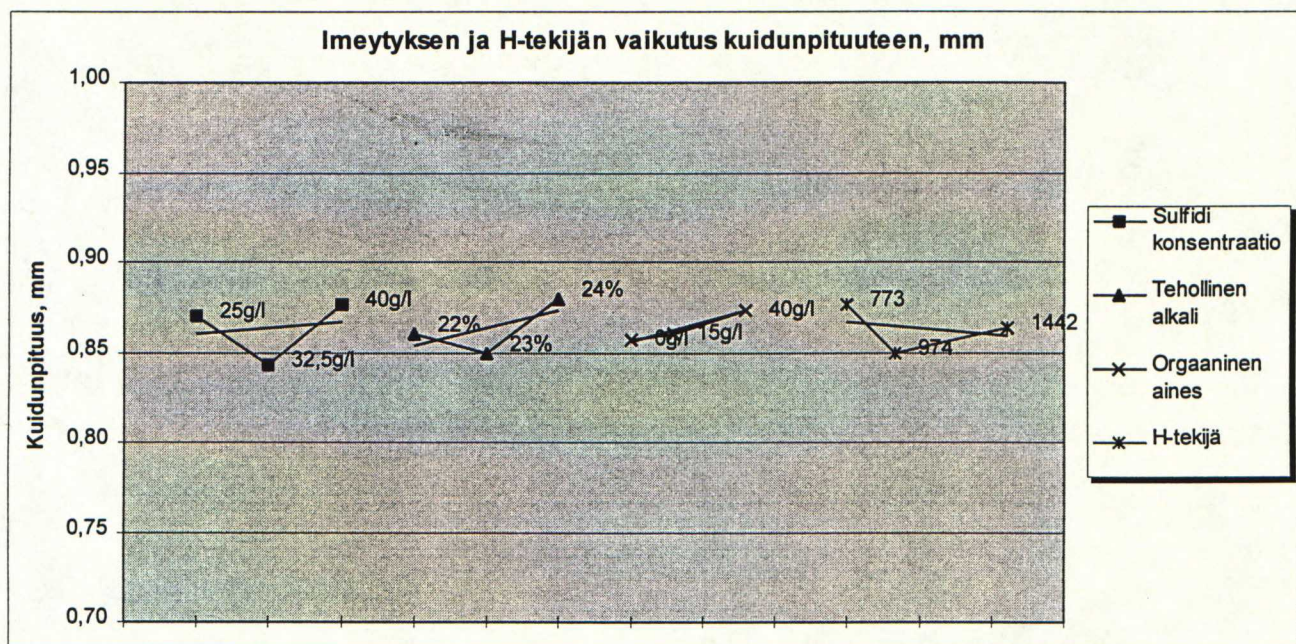


Imeytysvaiheen sulfidikonsentraatio, alkaliannos ja orgaaninen aine (mustalipeä) eivät vaikuttaneet massojen ISO-vaaleuksiin. H-tekijän nosto näkyi hienoisena vaaleuden kasvuna.

### 10.4.3 Kuidunpituus

Kuidunpituus mitattiin Kajaani FS-100 -mittarilla. Saatu luku on kuidunpituuksien keskiarvo.

Kuvassa 41 on esitetty imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus koesuunnitelman kuidunpituuksiin.



Kuva 41. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus koesuunnitelman massojen kuidunpituuksiin.

Käytetyillä imeytysvaiheen muuttujilla sekä H-tekijällä ei ollut vaikutusta kuidunpituuksiin.



## 10.5 Koesuunnitelman tulosten tarkastelu

Tulosten merkitsevyys laskettiin Labpartnerin ANOVA (Analysis of Variation) avulla. Tehtyjen mittausten yleisiä luottamustasoja ei laskettu, sillä saadut tulokset olivat käytettyjen mittaustarkkuuksien perusteella yhteneviä. Taulukoissa 23-25 on esitetty imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutukset keittotuloksiin. Tuloksista huomionarvoisin on sarake P(%), josta näkyy prosentteina kunkin käytetyn muuttujan vaikutus mitattuun keskiarvoon. Tuloksien vieressä olevat tähdet kuvaavat saatujen arvojen luotettavuutta.

\* = 95 % tilastollinen merkitys varianssianalyysissa  
\*\* = 99 % tilastollinen merkitys varianssianalyysissa  
\*\*\* = 99,5 % tilastollinen merkitys varianssianalyysissa

Saatujen tuloksien tilastollista merkitsevyyttä on kasvatettu "poolaamalla" eli poistamalla varianssianalyysissä merkityksettömät keittomuuttujat sopivilla epäluottamustasoilla. Käytetyt epäluottamustasot olivat välillä 1-5 %. Alkuperäiset "poolaamattomat" tulokset on esitetty liitteessä 8.

Taulukossa 22 on esitetty ohjelmassa käytetyt symbolit, joilla kuvattiin koesuunnitelman muuttujia.

Taulukko 22. Tulosten analysoinnissa käytetyt H-tekijää sekä imeytysvaiheen muuttujia kuvaavat symbolit.

	Taso 1	Taso 2	Taso 3
A = Sulfidikonsentraatio	25,0 g/l	32,5 g/l	40,0 g/l
B = H-tekijä	1442	974	773
C = Tehollinen alkali	22 %	23 %	24 %
D = Orgaaninen aines	0 g/l	15 g/l	40 g/l



Keittoihin on vaikuttanut varsinaisten koesuunnitelman muuttujien lisäksi satunnaisia tekijöitä, joita kuvataan laskennallisella suureella e. Mikäli varianssianalyysissa saadun satunnaismuuttujan e merkitsevyys tulosten käsittelyssä on suuri, on keitoissa esiintynyt jokin tuntematon tuloksiin vaikuttava tekijä, joka ei ole yhteydessä valittuihin keittomuuttujiin.

Taulukoissa 23, 24 ja 25 on esitetty imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus keittosaantoon, kappalukuun ja viskositeettiin.

Taulukko 23. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus keittosaantoon.

Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-ratio	Pure Sum of Sgs.	P(%)
A (sulf.kon.)	(2)	(0,69)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
B (H-tekijä)	2	18,01	9,01	42,76	17,59	82,81 %***
C (Teh.alk.)	2	2,39	1,19	5,76	1,97	9,26 %
D (Org.ain.)	(2)	(0,17)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
e	4	0,84	0,21		1,68	7,93 %
Total	8	21,24				100,00 %

Insignificant factors pooled at 5 %.

Sum = 469,25, Correction Factor = 24466,17

Taulukko 24. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus kappaluukuun.

Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-ratio	Pure Sum of Sgs.	P(%)
A (sulf.kon.)	(2)	(0,10)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
B (H-tekijä)	2	36,70	18,40	262,40	36,60	95,80 %***
C (Teh.alk.)	(2)	(0,20)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
D (Org.ain.)	2	1,20	0,60	8,45	1,00	2,73 %*
e	4	0,30	0,10		0,60	1,47 %
Total	8	38,20				100,00 %

Insignificant factors pooled at 1 %.

Sum = 125,90, Correction Factor = 1761,20

Taulukko 25. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus viskositeettiin.

Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-ratio	Pure Sum of Sgs.	P(%)
A (sulf.kon.)	(2)	(352,70)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
B (H-tekijä)	2	27516,7	13758,3	78,02	27164,0	73,77 %*
C (Teh.alk.)	2	6690,7	3345,3	18,97	6338,0	17,21 %
D (Org.ain.)	2	2264,0	1132,0	6,42	1911,3	5,19 %
e	2	352,7	176,3		1410,7	3,83 %
Total	8	36824,0				100,00 %

Insignificant factors pooled at 1 %.

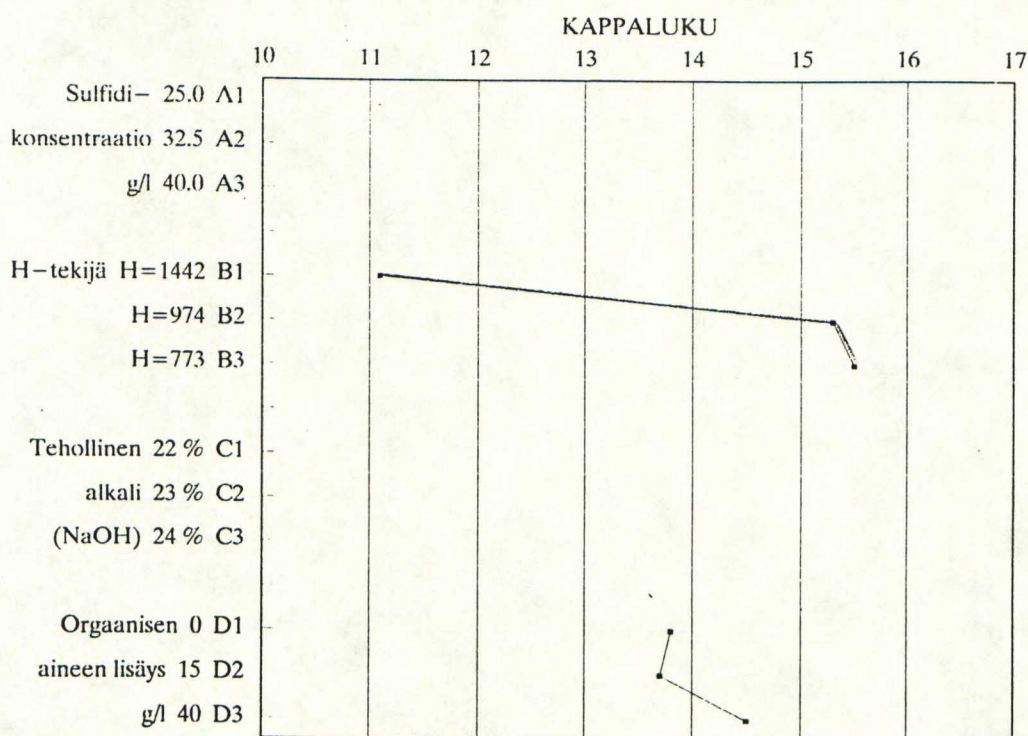
Sum = 11976,0, Correction Factor = 15936064



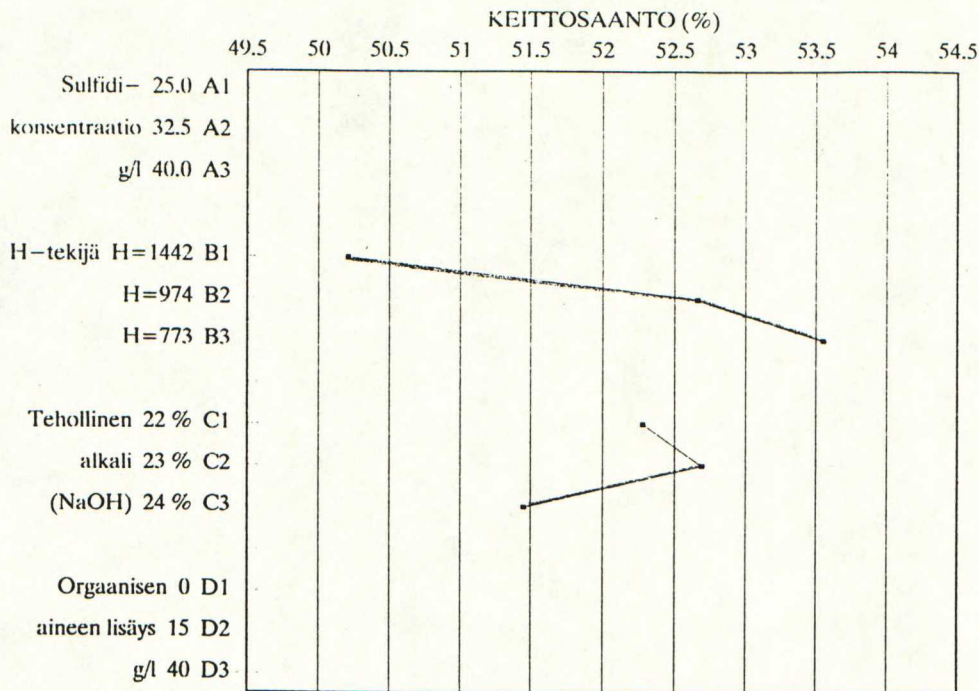
Taulukoista nähdään H-tekijän olennainen vaikutus kappalu-  
vun, vis-  
kositeetin ja keittosaannon keskiarvojen muodostamisessa. Varsi-  
naisten Imeytyksen muuttujien analysoinnissa on huomioitava H-te-  
kijän kokonaisvaikutus varianssianalyysissä. Sen laskennallinen  
osuus keskiarvosta on niin suuri, että se osaltaan neutraloi muut  
tekijät. Parhaimman kuvan imeytyksen muuttujien vaikutuksista saa  
graafisista esityksistä, joista näkyvät niiden vaikutuksien suun-  
taviivat.

Alkaliannoksen vaikutus imeytyksessä näkyy viskositeetin ja keit-  
tosaannon keskiarvoissa. Orgaanisen aineen (mustalipeän) vaikutus  
kappalukuun sekä viskositeettiin tulee hienoisesti esille. Imey-  
tyksessä käytetyt sulfidikonsentraatiot eivät kyseisillä epäluot-  
tamustasoilla vaikuttaneet mihinkään saaduista mittausten keskiar-  
voista.

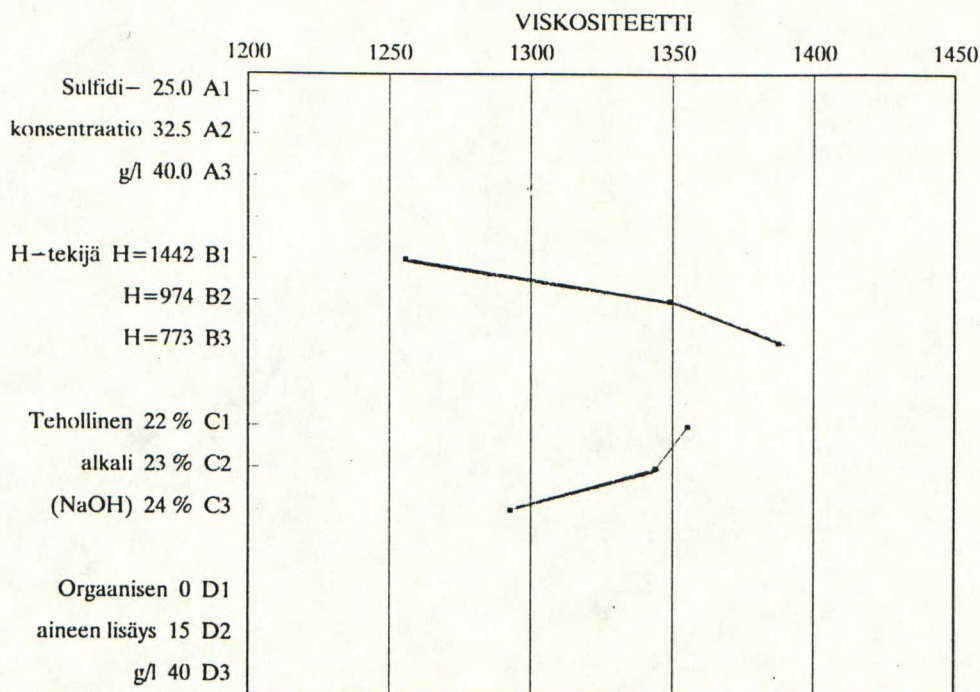
Taulukoissa 23-25 esitetyt tulokset voidaan esittää myös janaku-  
vaajien avulla. Janakuvaajat 42-44 on muodostettu liitteen 8  
keskiarvovastetaulukkojen perusteella. Vastetaulukossa on esitetty  
käytetyillä epäluottamustasoilla vastaavat tuloksien keskiarvot.



Kuva 42. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus kappa-  
lukuun janakuvaajien avulla esitettynä.



Kuva 43. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus keittosaantoon janakuvaajilla esitettynä.



Kuva 44. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus viskositeettiin janakuvaajien avulla esitettynä.

Varianssianalyysissä saadut satunnaismuuttujan  $e$  arvot ovat alhaisia verrattuna käytettyihin epäluottamustasoihin. Tämän seurauksena ei valittujen hallintasuureiden lisäksi keittotuloksiin vaikuttanut muita merkittäviä tekijöitä.



Imeytyksen muuttujien sekä H-tekijän vaikutukset vastavirtavaiheen jäännösalkaliin, vastavirtavaiheen jäännösalkalin sulfidikonsentraatioon, keiton jäännösalkaliin, keiton jäännösalkalin sulfidikonsentraatioon sekä keitossa kuluneeseen teholliseen alkaliin laskettiin yhtäläisesti Labpartnerin ANOVA (Analysis of Variation) avulla. Tulokset on esitetty liitteessä 8. Saaduista tuloksista sekä aikaisemmista keittotuloksista muodostettiin käytetyillä epäluottamustasoilla 1-5 % taulukko 26, josta nähdään tilastollisesti merkittävälle muuttujille saadut tulokset sekä merkitys varianssianalyysissä.

Taulukko 26. Tilastollisesti merkittävien muuttujien tulokset sekä merkitys varianssianalyysissä epäluottamustasoilla 1-5 %.

		Keiton analyysit						Massa-analyysit	
		Vastavirtavaihe		Keitto				Kappa-luku	Visko-siteetti dm³/kg
		Jäännös-alkali gNaOH/l	Jäännös-sulfidi gS/l	Teh.alk. kulutus %	Jäännös-alkali gNaOH/l	Jäännös-sulfidi gS/l	Saanto %		
A Sulfidi-konsentraatio g/l	1 25.0		4.3 ***			5.3 ***			
	2 32.5		5.0 ***			6.9 ***			
	3 40.0		6.1 ***			8.5 ***			
B H-tekijä	1 H=1442	7.4 *	3.5 ***	27.7 **	10.1 ***	6.0 *	50.2 ***	11.1 ***	1256 **
	2 H=974	5.7 *	5.4 ***	24.3 **	7.7 ***	7.1 *	52.7 ***	15.3 ***	1349 **
	3 H=773	5.0 *	6.6 ***	22.4 **	6.5 ***	7.7 *	53.6 ***	15.5 ***	1387 **
C Tehollinen alkali (NaOH)	1 22 %	5.1		24.0 *	7.3 *		52.3		1355
	2 23 %	5.8		24.8 *	7.8 *		52.7		1344
	3 24 %	7.2		25.7 *	9.2 *		51.5		1293
D Orgaanisen aineen lisäys g/l	1 0	5.4		25.2 *				13.8 *	
	2 15	6.1		24.8 *				13.7 *	
	3 40	6.7		24.4 *				14.5 *	
Keskiarvo		6.1	5.1	24.8	8.1	6.9	52.1	14.0	1331
Ennuste	Valinnoilla								

\* = 95 % tilastollinen merkitys varianssianalyysissä

\*\* = 99 % -"-

\*\*\* = 99.5 % -"-

### 10.5.1 Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän optimointi

#### 10.5.1.1 Hallintasuureiden valintamenetelmä

Perinteisen Taguchi-menetelmän mukaan suoritettava optimointi käsittää yleensä vain yhden optimoitavan tason (tekijä/tulos), jolle määritetään kyseiset hallintasuureet. Mikäli tasoja on useita, vaikeutuu optimointi huomattavasti. Eräs tapa ongelman ratkaisemiseksi on valita hallintasuureiden (H-tekijä, imeytyksen muuttujat) osalta ne tasot, joiden perusteella optimointi suoritetaan sekä valita optimointijärjestys.

Diplomityössä asetettujen vaatimusten sekä työssä saatujen tuloksien perusteella valittiin seuraava optimointijärjestys.

1. Alhainen kappaluku
2. Korkea keittosaanto
3. Alhainen keitossa kulunut tehollinen alkali
4. Korkea viskositeetti
5. Alhainen sulfidikonsentraatio

Kyseinen optimointi pystytään tekemään myös käytetyllä tietokoneohjelmistolla mutta koskien vain yhtä hallintasuuretta kerrallaan.

Alhaisen kappaluvun perusteella valittiin seuraavat tilastollisesti merkitsevät hallintasuureet:

H-tekijä	= 1442	(B1)
Orgaanisen aineen lisäys	= 15 g/l	(D2)

Korkean keittosaannon perusteella valittiin seuraava tilastollisesti merkitsevä hallintasuure:

Tehollinen alkali	= 23 %	(C2)
-------------------	--------	------

Alhaisen keitossa kuluneen tehollisen alkalin sekä korkean viskositeetin perusteella ei valittavia hallintasuureita ole.



Alhaisen Sulfidikonsentraation perusteella valittiin seuraava tilastollisesti merkitsevä hallintasuure:

Sulfidikonsentraatio = 25,0 g/l (A1)

Valituilla optimitasoilla (A1, B1, C2, D2) saadaan taguchi-menetelmän mukaan noin 90 % varmuudella taulukon 27 tulos:

Taulukko 27. Taguchi-menetelmällä saatava ennuste valituilla optimitasoilla (A1, B1, C2, D2).

VASTAVIRTAVAIHE: KEITTO:				ANALYYSIT:			
Jäännös alkali	Jäännös sulfidi	Teh.alk kulutus	Jäännös alkali	Jäännös sulfidi	Saanto	Kappa	visko- sit.
gNaOH/l	gS/l	%	gNaOH/l	gS/l	%		dm <sup>3</sup> /kg
Ennuste (X):	7,1	2,7	27,7	9,8	4,4	50,8	10,8
A1,B1,C2,D2							1269

Saadut ennusteet on laskettu kaavan 1 perusteella:

$$X = T + (A1 - T) + (B1 - T) + (C2 - T) + (D2 - T) \quad (1)$$

X = Ennusteen arvo

T = Laskettavan ennusteen tilastollisesti merkitsevien tasojen tuloksien keskiarvo

A1 = Sulfidikonsentraation tilastollisesti merkitsevän valitun tason tulos kyseessä olevalla ennusteella

B1 = H-tekijän tilastollisesti merkitsevän valitun tason tulos kyseessä olevalla ennusteella

C2 = Tehollisen alkalien tilastollisesti merkitsevän valitun tason tulos kyseessä olevalla ennusteella

D2 = Orgaanisen aineen tilastollisesti merkitsevän valitun tason tulos kyseessä olevalla ennusteella

Mikäli jokin hallintasuureista (imeytyksen muuttujat, H-tekijä) ei ole ennustetta laskettaessa tilastollisesti merkittävä, poistetaan se yhtälöstä.

Esimerkkinä laskutoimituksista määritetään taulukosta 27 tehollisen alkalin kulutuksen ennuste valituilla optimitasoilla (A1, B1, C2, D2) käyttäen kaavaa (1).

$$\begin{aligned} X &= 24,8 + (27,7 - 24,8) + (24,8 - 24,8) + (24,8 - 24,8) \\ &= T + (B1 - T) + (C2 - T) + (D2 - T) \\ &= 27,7 \end{aligned}$$

Hallintasuure A1 (imeytyksen sulfidikonsentraatio) on poistettu, koska sillä ei ole tilastollista merkitystä tehollisen alkalin kulutuksen mittausten keskiarvolle epäluottamustasoilla 1-5 %.

#### 10.5.1.2 Kustannuslaskenta

Kustannuslaskennan avulla selvitetään koesuunnitelman massojen valmistuskustannukset tehdastasolla. Tämän seurauksena eri tasoille saadaan yhteinen nimittäjä, jonka perusteella niitä voidaan vertailla keskenään.

Laskennassa oletetaan, että koesuunnitelman massat valkaistaan happidelignifioinnilla kappalukuun 5. Osa kustannuksista on jouduttu karkeasti arvioimaan, jonka seurauksena tuloksien luotettavuus on syytä asettaa kyseenalaiseksi.

Laskennassa käytettiin seuraavia standardikustannuksia:

Koivun hinta	234 mk/k-m <sup>3</sup> , 512 kg/k-m <sup>3</sup>
Hapetettu valkolipeä	0,3 mk/kg
NaOH	1,6 mk/kg
Mustalipeähyvitys, koivu (kappa 20)	106 mk/ts
Happi	0,5 mk/kg



Valkaistun massan saanto laskettiin kertoimella 0,30 % / alentunut kappalukuyksikkö.

Mustalipeähyvitys laskettiin suhteella 2,2 mk / 1 % keittosaanto. Koesuunnitelmassa saadut kappaluvut olivat selvästi alle 20, joten suurimmalle kappaluvulle 16 arvioitiin lähtöarvoksi 128 mk/ts

Sulfidikonsentraation muutokselle ja mustalipeän osuudelle ei laskettu säästö-/kustannuseriä.

Taulukossa 28 on esitetty kustannuslaskennassa saadut tulokset.

Taulukko 28. Koesuunnitelman tuloksien perusteella saatavat kustannukset/absoluuttisen kuiva sellutonni. Massat oletetaan valkaistun happidelignifioinnilla kappalukuun 5.

	Keitto kappa	Ruskea massa saanto	Valkea massa saanto	Puun kulut. kg/ts	Puun hint mk/ts	Musta- lipeä hyvit. mk/ts	NaOH kg/ts	NaOH hint mk/ts	Happi kg/ts	Happi hint mk/ts	Hape- tettu kg/ts	Hape- tettu mk/ts	Kust yht. mk/ts
		%	%										
Koe 1	10,9	50,0	48,2	2075	956	139	546	874	5	2,7	20	4	1698
Koe 2	15,2	52,8	49,7	2012	927	130	486	778	20	10,6	50	10	1596
Koe 3	15,8	52,8	49,6	2016	929	128	458	733	20	10,6	55	11	1556
Koe 4	11,7	51,3	49,3	2028	935	138	542	867	5	2,7	30	6	1673
Koe 5	14,8	52,3	49,4	2024	933	131	510	816	20	10,6	45	9	1638
Koe 6	15,1	54,0	51,0	1960	904	130	430	688	20	10,6	50	10	1483
Koe 7	10,8	49,3	47,6	2100	968	139	572	915	5	2,7	20	4	1751
Koe 8	16,0	52,9	49,6	2016	929	128	464	742	20	10,6	55	11	1565
Koe 9	15,6	53,9	50,7	1972	909	129	458	733	20	10,6	55	11	1535

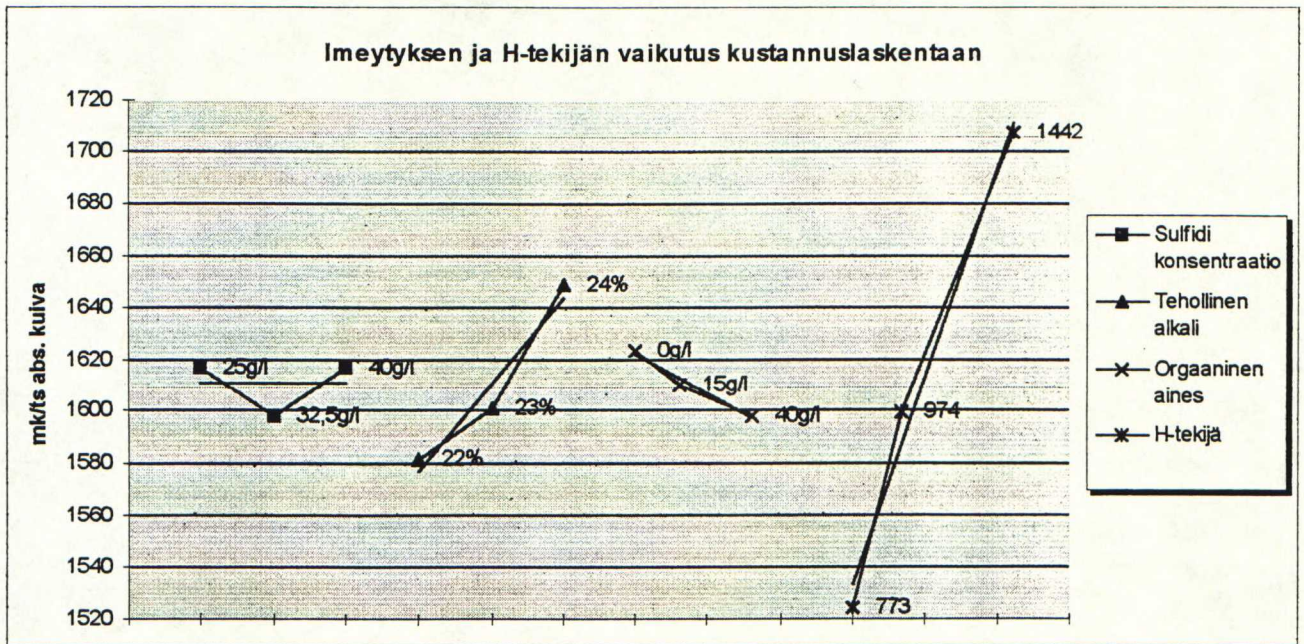
Mikäli eri kustannustekijät olisi haluttu saada täydellisesti taulukoitua, olisi pitänyt saada tarkempi selvyys tehtaan kiinteistä/muuttuvista kustannuksista sekä kemikaalitaseista. Tämä ei kuitenkaan tämän työn puitteissa ollut mahdollista.

Taulukossa 29 on esitetty hallintasuureille kustannuslaskelmassa saatava vastetaulukko. Kuvasta 45 nähdään vastetaulukon graafinen esitys.

Taulukko 29. Kustannuslaskennan vastetaulukko.

		kustannukset
		mk/ts
sulfidi-konsent.	25,0	1617
g/l	32,5	1598
	40,0	1617
Tehollinen alk.	22 %	1582
(NaOH)	23 %	1601
	24 %	1648
Orgaaninen ain.	0	1624
g/l	15	1610
	40	1598
H-tekijä	1442	1525
	974	1600
	773	1707





Kuva 45. Imeytysvaiheen muuttujien sekä H-tekijän vaikutus kustannuksiin.

Käyristä nähdään H-tekijän suuri vaikutus kustannuksiin. Tämä tulee esille myötävirtavaiheen kasvaneena alkalin kulutuksena ja täten kohonneina kemikaalikustannuksina. Toinen kemikaalikustannuksia kasvattava tekijä on luonnollisesti tehollisen alkalin määrä, jonka vaikutus kustannusten kasvuun on H-tekijän jälkeen toiseksi suurin. Organisen aineen (mustalipeän) käyttö imeytyksessä alentaa kustannuksia. Sulfidikonsentraatiolla ei ole varsinaista vaikutusta kumpaankaan suuntaan. On tosin huomioitava, että tehdyissä laskelmissa ei mustalipeän ja sulfidikonsentraation säästö-/kustannuseriä laskettu.

Tulosten merkitsevyys voidaan halutessa laskea Labpartnerin ANOVA (Analysis of Variation) avulla ja saatavia tuloksia hyödyntää optimiarvoja etsittäessä. Koska kustannuslaskennassa käytetyistä arvoista melkoinen osa oli karkeasti arvioituja, ei tätä nähty oleelliseksi suorittaa.



### 10.5.2 Signaali-kohinasuhde (S/N-suhde)

Signaali-kohinasuhde (S/N-suhde) ottaa huomioon häiriöluonteiset tekijät ja sen avulla pyritään löytämään suhteelle maksimiarvo eri parametrien osalta. Taguchi-menetelmässä käytetään tavoitearvon (keskiarvo) ja hajonnan suhdetta, eikä esimerkiksi vain hajontaa, koska keskiarvo ja hajonta ovat riippuvaisia toisistaan. Signaali-kohinasuhde on suoraan sidoksissa Taguchi-menetelmän hävikkifunktion. Mitä suurempi S/N-suhde on, sitä pienempi on hävikki ja sitä stabiilimpi on tutkittava ominaisuus. S/N-suhteen yksikkö on desibeli (dB).

Signaali-kohinasuhdetta on kolmea perustyyppiä:

1. Suurempi on parempi
2. Pienempi on parempi
3. Tavoitearvo on paras

Näille signaali-kohinasuhteen arvoille on omat laskukaavansa. Lauseke riippuu siitä, millainen tutkittava ominaisuus on ja mihin sillä pyritään. Kun jokaiselle kokeelle on laskettu S/N-suhde, kukin tekijä lasketaan erikseen. Tutkittaessa koesuunnitelman viskositeetti ja keittosaanto S/N-suhdetta, käytetään laskennassa lauseketta suurempi on parempi ja tutkittaessa kappalukua, käytetään lauseketta pienempi on parempi. Lausekkeiden laskukaavat ovat seuraavat:

1. Suurempi on parempi

$$S/N = -10 \log \left\{ 1/n \sum (1/y_i^2) \right\} \quad (2)$$



## 2. Pienempi on parempi

$$S/N = -10 \log \{1/n \sum (y_i^2)\} \quad (3)$$

$n$  = koetoistojen määrä

$y_i$  = yhden kokeen (koejärjestelyn tuloksia)

Taulukossa 30 on esitetty kappa, viskositeetti ja keittosaannon S/N-vastetaulukko.

Taulukko 30. Kappa, viskositeetti ja keittosaannon S/N-vastetaulukko.

		Kappa	Keitto- saanto %	Viskosi- teetti dm <sup>3</sup> /kg
sulfidi-konsent.	25,0	-22,8	34,3	62,4
g/l	32,5	-22,8	34,4	62,5
	40,0	-22,9	34,3	62,5
Tehollinen alk.	22 %	-22,8	34,4	62,6
(NaOH)	23 %	-23,0	34,4	62,6
	24 %	-22,7	34,2	62,2
Orgaaninen ain.	0	-22,7	34,3	62,6
g/l	15	-22,6	34,3	62,4
	40	-23,1	34,4	62,4
H-tekijä	1442	-23,8	34,6	62,8
	974	-23,7	34,4	62,6
	773	-20,9	34,0	62,0

Merkittävän erona S/N-suhteessa pidetään yli 1,5 dB:n eroa. Tämä toteutuu H-tekijällä kappaluvun osalta. Muiden hallintasuureiden vaikutukset jäävät melko olemattomiksi. Tosin pientä vaikutusta kappaluvun S/N-suhteeseen on huomattavissa orgaanisen aineksen (mustalipeän) määrällä.

Saatujen tuloksien perusteella H-tekijällä vaikutetaan oleellisesti sekä tuloksien keskiarvoon että hajontaan. Lisäksi tehollisen alkalin määrää ja sulfidikonsentraatiota voidaan käyttää signaali-tekijöinä, joita säätämällä parhaaseen tulokseen päästään.

### **10.5.3 Koesuunnitelman tulosten luotettavuus**

Useita koesuunnitelman keittoja jouduttiin uusimaan erilaisten laiterikkojen ja prosessivirheiden vuoksi. Näiden epäonnistuneiden keittojen massoista tehtiin joitakin perusmäärittäyksiä, joita ei ole liitetty diplomityöhön. Näistä saatujen kokemuksien sekä kehittyneen rutiinin perusteella varsinaiset koesuunnitelman keitot onnistuivat erinomaisesti ja niiden luotettavuus on hyvä.

Saaduista tuloksista voidaan Taguchi-menetelmää hyväksikäyttäen tehdä yleinen luotettavuustesti, jossa lasketaan ennusteet koesuunnitelmassa suoritetuille koepisteille (taulukko 30) ja verrataan niitä mittauksissa saatuihin arvoihin (taulukko 31). Koepisteille saatavat %-virhemarginaalit on esitetty taulukossa 32.



Taulukko 31. Koesuunnitelman koepisteille lasketut ennusteet.

Ennuste (X)	VASTAVIRTAVAIHE: KEITTO:			ANALYYSIT:				
	Jäännös	Jäännös	Teh.alk	Jäännös	Jäännös	Saanto	Kappa	visko-
	alkali	sulfidi	kulutus	alkali	sulfidi			sit.
	gNaOH/l	gS/l	%	gNaOH/l	gS/l	%		dm <sup>3</sup> /kg
koepiste 1	5,7	2,7	27,3	9,3	4,4	50,4	10,9	1280
koepiste 2	5,4	4,6	24,3	7,4	5,5	53,3	15,0	1362
koepiste 3	6,7	5,8	22,9	7,6	6,1	53,0	16,0	1349
koepiste 4	7,7	3,4	27,3	9,8	6,0	50,8	11,6	1269
koepiste 5	6,1	5,3	25,6	8,8	7,1	52,1	15,1	1311
koepiste 6	4,0	6,5	21,6	5,7	7,7	53,8	15,2	1411
koepiste 7	8,5	4,5	28,6	11,2	7,6	49,6	10,8	1218
koepiste 8	5,3	6,4	23,1	6,9	8,7	52,9	15,8	1373
koepiste 9	4,0	7,6	22,8	6,2	9,3	54,2	15,3	1400
keskiarvo:	5,9	5,2	24,8	8,1	6,9	52,2	14,0	1330

Taulukko 32. Koesuunnitelman koepisteiden ennusteiden (taulukko 30) ja tulosten (taulukot 20 ja 21) väliset erot.

	VASTAVIRTAVAIHE: KEITTO:			ANALYYSIT:				
	Jäännös	Jäännös	Teh.alk	Jäännös	Jäännös	Saanto	Kappa	visko-
	alkali	sulfidi	kulutus	alkali	sulfidi			sit.
	gNaOH/l	gS/l	%	gNaOH/l	gS/l	%		dm <sup>3</sup> /kg
koepiste 1	0,35	0.16	0,0	0,11	0,08	0,39	0,0	14
koepiste 2	0,31	0.03	0,0	0,29	0.09	0,49	0,2	12
koepiste 3	0,33	0,00	0,0	0,60	0.09	0,22	0,2	24
koepiste 4	0,16	0,21	0,2	0,29	0,35	0,52	0,1	9
koepiste 5	0,19	0,18	0,1	0,41	0,27	0,18	0,3	29
koepiste 6	0,15	0,26	0,1	0,18	0.09	0,15	0,1	4
koepiste 7	0,14	0,23	0,0	0,06	0,35	0,31	0,0	5
koepiste 8	0,10	0.00	0,1	0,22	0,27	0,12	0,2	16
koepiste 9	0,08	0,08	0,1	0,55	0,08	0,27	0,3	22
keskiarvo:	0,20	0,13	0,07	0,30	0,19	0,29	0,16	15

Taulukko 33. %-virhemarginaalit koepisteiden ennusteille.

	VASTAVIRTAVAIHE: KEITTO:			ANALYYSIT:				
	Jäännös	Jäännös	Teh.alk	Jäännös	Jäännös	Saanto	Kappa	visko-
	alkali	sulfidi	kulutus	alkali	sulfidi			sit.
	gNaOH/l	gS/l	%	gNaOH/l	gS/l	%		dm <sup>3</sup> /kg
%-virhe-mar-								
ginaalit:	3,4 %	2,5 %	0,3 %	3,7 %	2,7 %	0,6 %	1,1 %	1,1 %



Tehdyn tarkastelun perusteella ennusteiden %-virhemarginaalit jäävät selvästi alle 5 %, jota pidetään tuloksien luotettavuuden kannalta kriittisenä pisteenä. Tämän perusteella myös muiden ennusteiden luotettavuus on hyvä. Saatujen tuloksien perusteella suurin prosentuaalinen heitto ennusteissa tulee ilmenemään vastavirtavaiheen jäännösalkalin määrissä.

Kahdesta hylätystä keitosta tehtiin kappa-, saanto-, ja viskositeettimääritykset. Kummassakin tapauksessa hylkäämisen syy oli myötävirtavaiheessa lisättävän alkalin loppuminen hieman liian aikaisin säiliöiden venttiilien vuodon vuoksi. Käytännössä keittojen suoritukset olivat hyvin lähellä varsinaisen koesuunnitelman onnistuneita keittoja. Saatujen tuloksien ero koesuunnitelman keittoihin verrattuna oli suurimmillaan 1,4 %. Varsinaisia virhemarginaaleja ei laskettu, sillä keitot eivät olleet rinnastettavissa toisiinsa.

#### 10.5.4 Päätelmiä

Koesuunnitelmasta saatuja tuloksia pystytään suurelta osin suoraan hyödyntämään tehtailla käytännössä. Yhtenä perusteena työssä oli suorittaa laboratoriossa tehdasoloja vastaavia keittoja, jolloin tulokset olisivat verrattavissa käytäntöön. Työn edistyessä tosin havaittiin, että varsinainen tieteellinen ja tehdasoloja vastaava tutkimus sopivat harvoin yhteen ja kompromisseja joudutaan tekemään (lämpötila, H-tekijä).

H-tekijä on koesuunnitelmasta saatujen tuloksien perusteella suurin vaikuttava tekijä keittoprosessissa. Lisäksi tuloksista nähdään imeytyksen suorituksen/olosuhteiden olennainen vaikutus koko prosessiin. Voidaan sanoa, että keiton onnistumisen edellytykset luodaan olennaisesti jo imeytysvaiheessa. Mikäli imeytysvaihe suoritetaan tehtaalla kunnolla, pystytään massaa keittämään selvästi alempiin kappalukuihin saannon/muiden ominaisuuksien kärsimättä.



Yksi diplomityön kokeellisen puolen merkittävä tulos ei näy koetuloksissa mutta tuli tutkimuksissa oleellisesti esille. Jotta massoja pystytettäisiin eri prosesseilla (MCC, RDH, Super Batch ym.) keittämään yhä alhaisempiin kappelukuihin, muiden ominaisuuksien pysyessä ennallaan tai parantuen, tulee tutkimusta keskittää yhä enemmän varsinaisen keiton aikana hakkeessa tapahtuviin kemiallisiin reaktioihin prosessimuuttujien (H-tekijä, lämpötila ym.) sijasta. Lähinnä tämä merkitsee ligniinin pilkkoutumiseen liittyvän kemian tutkimista. Tätä kautta aukeavat eri prosessien mahdollisuudet ja vaihtoehdot tuottaa erilaisia massoja, sillä varsinainen delignifioituminen tapahtuu aina samojen sääntöjen puitteissa prosessista riippumatta. Eri prosessien massojen ominaiserot johtuvatkin pitkälti juuri tiettyjen erilaisten kemiallisten olosuhteiden (määrät, ajoitus ym.) luomisesta delignifioitumisprosessissa, sillä käytetyt kemikaalit ovat yleensä samoja. Useimmat prosessimuuttujiin liittyvät kysymykset saavat vastauksen juuri näihin liittyvistä tekijöistä.

Diplomityössä saatujen tuloksien perusteella tulisi jatkotutkimuksissa keskittyä lähinnä imeytyksen suorittamiseen. Mikäli keittokemikaalit saadaan jo imeytysvaiheessa oikeisiin kohteisiin, päästään varsinaisessa keittoprosessissa selvästi parempiin tuloksiin. Tämä tuli osaksi esille jo tässäkin työssä. Mielenkiintoisen ja tutkimisen arvoisen vaihtoehdon luovat keittokemikaaleilla normaali-olosuhteissa esi-imeytetyt hakkeet, jotka vasta tietyn imeytysajan jälkeen (1-2 päivää) tuodaan keittoprosessiin.



## 11. KOKEELLISEN OSAN YHTEENVETO

Diplomityön kokeellisen osan ensisijaisena tavoitteena oli tutkia eri sulfidikonsentraatioiden vaikutusta koivumassan ominaisuuksiin MCC-prosessin imeytysvaiheessa. Lisäksi selvitettiin mustalipeän vaikutusta imeytyksessä sekä yleisesti alkaliannoksen ja H-tekijän merkitystä MCC-prosessissa. Koesuunnitelmassa pyrittiin simuloimaan laboratoriokeittimellä Metsä-Sellun Äänekosken tehtaiden MCC-prosessin tehdasoloja. Osassa keitoista oli tarkoitus päästä alhaisille kappalukutasoille (15 tai alle).

Esikokeiden tuloksista pääteltiin, ettei tehtaalla käytetyillä alkaliannoksilla ja H-tekijöillä tulla pääsemään laboratorio-oloissa alhaisille kappalukutasoille. Tämän seurauksena koesuunnitelmaa muutettiin tehdasoloista H-tekijän ja lämpötilan osalta. Koesuunnitelmasta poistettiin keiton lisäaineiden (antrakinoni ja Polysulfidi) tutkiminen ja keskityttiin H-tekijän vaikutuksen selvittämiseen asettamalla keitoille tietyt kappalukutasot. Keitto-lämpötila nostettiin 152°C:sta 160°C:een.

Tohtori Kari Kolpon kanssa suoritettujen keskustelujen/palavereiden kautta päädyttiin seuraavaan päätelmään koivun keittymisestä suhteessa havupuihin: Syringyyli-rakenteet lisäävät lehtipuun reaktiivisuutta havupuun ligniiniin verrattuna, jolloin reaktiovyöhykkeen HS--ionit kuluvat lehtipuukeitossa havupuukeittoa nopeammin. Syringyyli-rakenteiden lisääntynyt reaktiivisuus mahdollistaa lehtipuulla havupuun pelkkiä guaiasyyli-rakenteita tehokkaamman delignifikaation ja guaiasyyli-syringyyli -rakenteisiin rajautuneen kondensoitumisen lehtipuilla jo alle 150°C:n lämpötiloissa. Aikaisen muodostumisajankohdan vuoksi tämä jäännösligniini ei vielä ole delignifioinnin stabiloima ja sisältää pilkkoutumiskykyisiä sidoksia. Näiden sidosten pilkkoutuminen mahdollistaa myöhemmin muodostuneiden kondensoituneiden guaiasyyli-syringyyli -rakenteiden pilkkoutumisen keiton kuluessa, jolloin syringyyli-ryhmien nettovaikutukseksi lehtipuukeitossa jää kondensoitumismahdollisuuksien huomattava vähentyminen. Mainitut seikat mahdollistavat



koivun keittymisen havupuuta alhaisempaan jäännösligniinipitoisuuteen.

Tohtori Kari Kolpon kanssa käydyissä neuvotteluissa/palavereissa sekä tehdaskokouksissa päädyttiin seuraaviin päätelmiin HS--ionien osuudesta prosessissa: Nopeassa delignifioitumisessa ligniinin stabiloitumisreaktioden todennäköisyys muodostaa liukenemattomia rakenteita lisääntyä, koska keittoreaktiot vähentävät HS--ionien suhteellista osuutta reaktiovyöhykkeessä. Tehokkaan delignifioitumisen todennäköisyyttä voidaan nostaa lisäämällä HS--ionien suhteellista osuutta reaktiovyöhykkeessä. Tämä pienentää keiton aikana tapahtuvaa ligniinin stabiloitumista ja mahdollistaa keiton jatkumisen alhaisempaan jäännösligniinipitoisuuteen. Mikäli HS--ionit pääsevät keiton aikana loppumaan, voi 80 % jäännösligniinistä olla stabiloitunutta. Rikin puute reaktiovyöhykkeessä tulee siis haitallisimmin näkyviin ligniinin keitonaikaisen stabiloitumisen mahdollistumisena. Sulfidikonsentraation vaikutus imeytyksessä näkyi hienoisena hiilihydraattisaannon paranemisena (0,5-0,7 %). Kappalukuihin nostolla ei juurikaan ollut vaikutusta. Lehtipuun syringyyli ryhmien lisäämä ligniinin reaktiivisuus saattoi nopeuttaa delignifioitumista niin, että koesuunnitelmassa käytettyjä pitoisuuksia korkeampia sulfidipitoisuuksia tarvitaan, jotta kondensoitumiselta kokonaan välttyttäisiin. Mikäli käytetyt sulfidipitoisuudet olivat yleisesti tarvittavaa pitoisuuksia korkeampia, ei sulfidi vaikuttanut enää jäännösligniinin määrään. Jäännöslipeiden sulfidimääristä on erittäin vaikea sanoa, kumpi vaihtoehto on todennäköisempi. Asian selvittämiseksi massoista olisi pitänyt tehdä NE-ANO analyysi.

Keitoille asetettu kappalukutavoite 15 tai alle saavutettiin selvästi. Työssä käytettyjen ilmakeivien ja märkien hakkeiden välinen keittymisero oli huomattava. Märkä hake penetroitui huomattavasti ilmakeivaa haketta paremmin. Ero selittyy hakkeen muuttuneilla kuituominaisuuksilla. Ilmakeivan hakkeen soluseinäämä on kuivuesaan painunut kasaan, eikä sitä normaali pasutuksella/imeytyksellä saatu turpoamaan. Tämän seurauksena keittokemikaalit eivät päässeet kohteisiinsa ja varsinainen delignifioituminen jäi vähäiseksi. Soluseinäämä ei enää kerran kuivuttuaan palaudu täysin en-



nalleen, joten hakkeen kuivumista ennen keittoa tulee välttää. Toinen penetroitumiseen vaikuttava seikka oli hakkeen oikea kosteus, jolloin soluseinä on turvonnut, mutta soluontelossa ei ole vettä. Tämä tila saavutetaan, kun hakkeen absoluuttinen kuiva-aine on noin 57-58 %. Koesuunnitelmassa käytetty tehdashake täytti nämä molemmat kriteerit. Tehtailla ei myöskään yleensä kiinnitetä pasutuksen suoritukseen (joka on yksi penetraatioasteeseen vaikuttava tekijä) riittävästi huomiota. Laboratoriossa pasutus pystyttiin suorittamaan erittäin tehokkaasti ja saatujen tuloksien perusteella voidaan spekuloida, tarvitaanko esimerkiksi MCC-prosessissa koko 30 min imeytysvaihetta mikäli pasutus suoritettaisiin optimaalisesti. Jos keittoliipeän ja kuumen hakkeen kohdatessa penetraatioaste saataisiin heti alussa korkeaksi, voitaisiin lyhyen imeytyksen jälkeen siirtyä suoraan keittovaiheeseen. Tämän seurauksena imetystornin pohja voitaisiin osittain muuttaa keittimeksi, jolloin prosessin H-tekijää saataisiin kasvatettua. Kaikki edellämainitut seikat (jotka laboratoriossa pystyttiin melko hyvin optimoimaan) vaikuttivat laboratoriomassojen korkeaan penetraatioasteeseen, joka oli yksi perusedellytys koivumassan keittymiselle alhaisiin kappalukuihin. Toinen perusedellytys oli aikaisemmin mainittu kemikaalien riittävyys reaktiovyöhykkeessä ja kolmas korkea H-tekijä. H-tekijän vaikutus kappaluvun muodostamisessa tuli koesuunnitelmassa olennaisesti esille. Sen suhteellinen vaikutus kappaan oli suurin verrattuna muihin keittomuuttujiin. Ilman korkeita H-tekijöitä ei koivumassaa pystytty keittämään alhaisiin kappalukuihin. Pitkät keittoajat aiheuttivat tarvittavan kokonaiskemikaalimäärän huomattavan kasvun sekä saannon vähenemisen. Tulevissa tutkimuksissa tuleekin keskittyä keinoihin, joilla saantomenetyksiltä välttyttäisiin. Tämä merkitsee lähinnä erilaisten keiton lisäaineiden kehittämistä, joilla on hiilihydraatteja suojaava vaikutus delignifioitumisprosessissa.

Sulfidikonsentraatiolla huomattiin olevan hienoinen parantava vaikutus hiilihydraattisaantoon (0,5-0,7 %). Koska kappaluvuissa ei juurikaan ollut tapahtunut muutosta, tuli tuloksista lähinnä esille rikin suojaava vaikutus delignifioitumisprosessissa eli keiton selektiivisyyden paraneminen. Sulfidikonsentraatiolla oli lisäksi pieni viskositeettia parantava vaikutus, joka tuki kirjallisuudes-



ta saatuja tietoja HS--ionin vaikutuksesta viskositeetin muodostamisessa.

Orgaanisen aineksen (mustalipeän) käyttö imeytyksessä aiheutti selvän nousun kappaluvuissa. Tämä oli lähinnä seurausta keiton diffuusionopeuden pienenemisestä, jolloin myös saanto kasvoi. Keiton lopussa olevan ligniinimäärän vaikutus viskositeettiin tuli oleellisesti esille. Imeytyksessä lisätty mustalipeä kasvatti keiton lopussa olevan jäännösligniinin määrää, jolloin massan viskositeetti luonnollisesti huononi.

Saatujen tulosten merkitsevyys laskettiin Labpartnerin ANOVA (Analysis of Variation) avulla. Käytetyt epäluottamustasot olivat välillä 1-5 %. H-tekijällä oli olennaisin vaikutus kappaluvun, viskositeetin ja keittosaannon keskiarvojen muodostamisessa. Alkaliannoksen vaikutus imeytyksessä näkyi viskositeetin ja kappaluvun keskiarvoissa sekä mustalipeän vaikutus hienoisesti kappaluvun ja viskositeetin keskiarvojen muodostamisessa. Sulfidikonsentraatiot eivät kyseisillä epäluottamustasoilla vaikuttaneet mihinkään saaduista mittausten keskiarvoista.

Varianssianalyysissä saadut satunnaismuuttujan  $e$  arvot olivat alhaiset verrattuna käytettyihin epäluottamustasoihin. Tämän seurauksena ei valittujen hallintasuureiden lisäksi keittotuloksiin vaikuttanut muita merkittäviä tekijöitä.

Useiden optimoitavien tasojen (tekijä/tulos) vuoksi keittotekijöiden optimointi Taguchi-menetelmän perusteella oli hankalaa. Tämän osalta työssä käytettiin tasojen valintatapaa sekä kustannuslaskentaa. Varsinainen optimipiste voidaan tuloksista havainnoida sen mukaan, mikä tekijä, tekijät/tulos, tulokset halutaan optimoida.

Signaali-kohinasuhteen perusteella H-tekijä oli ainut hallintasuure, jossa S/N-suhteen eroksi saatiin yli 1,5 dB. Tämä toteutui H-tekijällä kappaluvun osalta. H-tekijällä vaikutettiin oleellisesti sekä tuloksien keskiarvoon että hajontaan.



Saaduille koesuunnitelman tuloksille tehtiin Taguchi-menetelmää hyväksikäyttäen yleinen luotettavuustesti, jonka perusteella ennusteiden luotettavuus on yleisesti hyvä. Koesuunnitelman koepisteiden ennusteessa %-virhemarginaalit jäivät alle 5 %.

## LÄHDELUETTELO

1. Ilvessalo-Pfäffli, M-S. Puun rakenne. In: Jensen, W. (toim). Puukemia. 2. painos. Turku 1977. Suomen Paperi-insinöörien yhdistys/Teknillisten tieteiden akatemia. s. 7-81.
2. Sjöström, E. Puukemia. Teoreettiset perusteet ja sovellutukset. 4. painos. Otakustantamo 406. Espoo 1978. s.1-143.
3. Lindholm, C-A. Kemiaalliset massat ja niiden erityyppiirteet. Teknillinen Korkeakoulu, Selluloosatekniikan laboratorio. Otaniemi 1988. Raportti 93, Sarja C. s. 9-25.
4. Lindholm, C-A. Massan valmistus. Teknillinen Korkeakoulu, Selluloosatekniikan laboratorio. Otaniemi 1991. Raportti 104, Sarja C. s. 12-21.
5. Virkola, N-E., Klemetti, U. Kotimaisen havu- ja lehtipuusta valmistetun kemiallisen massan laatuun ja prosessoitavuuteen vaikuttavat tekijät. Teknillinen Korkeakoulu, Selluloosatekniikan laboratorio. Otaniemi 1986. Raportti 80, Sarja C. s. 9-25.
6. Laamanen, J. Kuitujen kemiallis-fysikaalinen rakenne. Puu-21.117 Kuitu ja paperifysiikka. Paperiteknikan jatkojalostuskurssi. Otaniemi, syksy 1988. Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Paperiteknikan laboratorio. Otaniemi 1989. IV5 s.
7. Helander, A., Kuusen ja männyn vesisolujen pituusvaihtelu. Puuteknikan tutkimuksen kannatusyhdistys ry. Julkaisu 14. Helsinki 1933. 75 s.



8. Lönnberg, B. Kuitujen fysikaalis-kemiallinen rakenne. INSKO, julkaisu 98-87. s. II1-II37.
9. Hainari-Maula, J. Puun alueelliset ominaisuuserot sekä erojen vaikutus massan valmistukseen, Erikoistyö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1984. s. 1-15.
10. Valmistusolojen vaikutus valkaistujen koivusulfaattimassojen paperitekniisiin ominaisuuksiin. Tehdaskysely. Oy Keskuslaboratorio, seloste 1394
11. Honkanen, K., Janhonen, E., Virkola, N-E. Sellun valmistuksen puuraaka-aineelle asettamat vaatimukset. Teknillinen Korkeakoulu, Selluloosatekniikan laboratorio. Otaniemi 1986. Raportti 77, Sarja C. s. 4-29.
12. Lönnberg, B., Short rotation hardwood species as whole tree raw material for pulp and paper 2. Wood raw material. Paperi ja Puu 57 (1975) 8. s. 507-516.
13. Väkevä, K. Sulfaattikeiton vaikutus massan paperitekniisiin ominaisuuksiin, Erikoistyö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1986. s. 1-35.
14. Leinonen, P. Koivupuun uuteaineiden käyttäytyminen sulfaatti- ja sulfiittikeitossa sekä valkaisussa, Erikoistyö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1972. s. 1-17.
15. Keitaanniemi, O., Eräät alkuaineet sulfaattisellun valmistuksessa, Lisensiaattityö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1979. s. 1-40.

16. Hatton, J.V. Effect of chip thickness on the delignification of hardwoods by the kraft process. Pulp and Paper Can. 79 (1978) 6. s. TR55-TR60.
17. Thomas, P.R. Chip thickness screening, overthick chip treatment: are the necessary?. Pulp & Paper 58 (1984) 7. s. 76-81.
18. Eloranta, S. Koivusulfaattisellun pesun tehostamisen tutkiminen eräällä vuokeitinlinjalla, Diplomityö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1991. s. 13-24.
19. Kukkonen, K., Niiranen, M. Puun ja hakkeen varastointi. Puumassan valmistus. Toim. Virkola N-E. Julk. SPIY/TTA. Turku 1983. s. 259-284.
20. Hovi, R. Sahanpuruselluloosan valmistusmenetelmät ja purusellun käyttö korkeapainelaminaattien runkopaperin valmistukseen, Erikoistyö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1985. s. 25-26.
21. Strengell, K. Sahanpurusulfaattiselluloosan valmistus ja käyttö, Erikoistyö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1991. s. 7-10.
22. Sainio, M. Havuhakkeen palakoon ja imeytystavan vaikutus sulfaattikeiton tasaisuuteen ja lujuusominaisuuksiin. diplomityö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1991. 2. s.



23. Klemetti, U. Hakepalakoon ja -jakauman sekä imeytystavan vaikutus sulfaattikeiton tulokseen, Erikoistyö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1985. s. 14-18.
24. Hyvärinen, R., Havusellukeiton homogeenisuus, diplomityö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1993. s. 56-96, 34-42.
25. Jokela, V. Pidentetyn sulfaattikeiton eri vaihtoehtojen teknis-taloudellinen vertailu, Lisensiaattityö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1987. s. 27-34, 80-103.
26. Rokkanen, J. Eri tekijöiden vaikutus sulfaattimassan laatuun, Erikoistyö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1986. s. 23-26.
27. Leminen, A. Keiton ja happidelignifioinnin vaikutus sulfaattimassan laatuun ja saantoon, Diplomityö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1991. s. 12-21.
28. Jiang, J.E., Greenwood, B.F., Phillips, J.R., Stromberg, C.B. Improved Kraft Pulping by Controlled Sulfide Additions. Seventh international symposium on wood and pulping chemistry CTAPI, Beijing, P.R. China, may. 25-28, 1993. Volume 1. s. 337-347.
29. Liukkonen, S., Koivusuursaantomassojen käyttö valkaisuun kartonkien valmistuksessa, Diplomityö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1991. s. 25-32.

30. Andrews, E.K., Chang, H. Extended Delignification Kraft pulping of Softwoods-Effect of Treatments on Chips and Pulp with Sulfide-containing Liguors. J. Wood Chem. Thecnol. 5 (1985) 4. s. 431-450.
31. Hartler, N., Mao, B. Improved modified kraft cooking. Part 2. Modified cooking using high initial sulfide concentration. Nord. Pulp Pap. Res. J. 7 (1992) 4. s. 168-173
32. Karjaluoto, J. Tasalaatuksen valkaistun koivusellun valmistuksen avainalueet ja kehitystrendit. INSKO, julkaisu 84-88. s. IV1-IV9.
33. Aurell, R., Några jämförande synpunkter på sulfatkokning av tall- och björkved. Svensk Papperstid. 66 (1963) 23. s. 978-989
34. Laamanen, L. Koivun uuteaineet. A. Tiivistelmä koivun uuteaineisiin liittyvistä Keskuslaboratorion tutkimuksista ennen vuotta 1979. B. Koivumassojen uuteaineita koskevan tehdaskyselyn tulokset. Oy Keskuslaboratorio, seloste 1369. 71 s.
35. Kahila, S. Koivupuun uuteaineista. Paperi ja puu 39 (1966) 11. s. 526-530.
36. Järvelä, O., Mäkinen, M., Laininen, P., Virkola, N-E. Koivusulfaattimassan keitto. Osa II. Oy Keskuslaboratorio, seloste 673. 10 s.
37. Virkkola, N-E., Pikka, O., Keitaanniemi, O. Sulfaattisellun valmistus. In: Virkkola, N-E. (toim.). Puumassan valmistus, osa 1, Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja II. 2.painos. Turku 1983, Suomen paperi-insinöörien yhdistys/Teknillisten tieteiden akatemia. S. 291-410.



38. Rokkanen, J. Eri tekijöiden vaikutus sulfaattimassan laatuun, Erikoistyö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1981. s. 38-42.
39. Korpio, E. Puulajin ja keitto-olojen vaikutus mustalipeän kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin, Erikoistyö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1981. s. 31-33.
40. Jian Er Jiang, Ph.D. Extended modified cooking with polysulfide for simultaneous pulp yield and strength improvement. Pulping Conference 1992, Tappi Proceedings. s. 683-685.
41. Pekkala, O. Prolonged kraft cooking modified by antraguinone and polysulphide. Paperi ja Puu 5 (1986). 385 s.
42. Ratliff, T., The possible correlation between hemiselluloses and the physical properties of bleached kraft pulps. Tappi 32 (1949) 8, s.357-367. Ref. Laine, J., Lindholm, C-A., Paperikuitu ja sen kemiallinen muuntaminen. Helsinki 1979. 70 s.
43. Aurell, R. Kraft pulping of birch. Part 2; The influence of the charge of alkali on the yield, carbohydrate composition and properties of pulp. Svensk Papperstidning. 67 (1964) 3. s. 89-96.
44. Page, D.H., El-Hosseiny, F., Winkler, K., Lancaster, A.P.S. Elastic modulus of single wood pulp fibers. Tappi 60 (1977) 4. s. 114-117.
45. Page, D.H., El-Hosseiny, F., Winkler, K., Lancaster, A.P.S. Elastic modulus of single wood pulp fibers. Tappi 60 (1977) 4. s. 114-117.

46. Weckroth, R. Koivusulfaattimassan ominaisuudet ja laadun parantaminen kolmikerrosvälikartonin valmistuksen kannalta, Diplomityö, Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Selluloosatekniikan laitos, Otaniemi 1991. s. 12-21.
47. Laamanen, L. Kokeita sulfaattimassan laadun parantamiseksi keitto-oloja modifioimalla. Oy Keskuslaboratorio, seloste 1370. 46 s.
48. Kolppo, K. Structural Changes of Lignin and Lignin's Interaction with Sulfur during Kraft, Soda and Acid Sulfite Delignification of Western hemlock, Väitöskirja, Michigan Technological University, School of Forestry and Wood Products, Jul. 1994. s. 1-170.



# METSÄ-SELLU

Äänekosken tehdas  
T&K / VMI

Tuotanto (Koivua)

## Илк

Alkaliannos

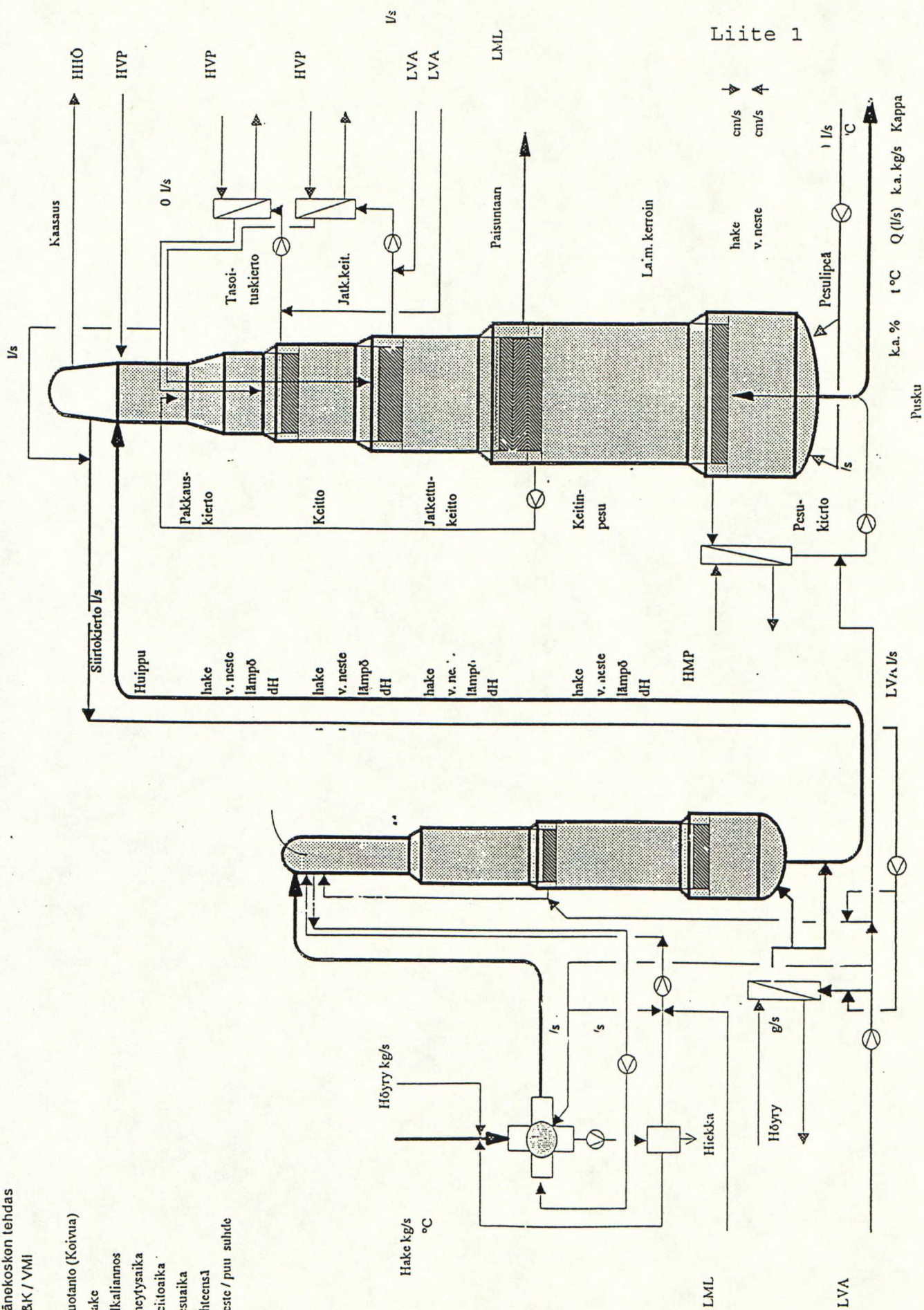
Imetvysaika

Kciitoaika:

Ресурси

Yhteensä

Neste / puu sulde



Liite 1

## TAGUCHI-MENETELMÄ:

Menetelmässä tutkitaan useiden muuttujien vaikutusta saatuihin tuloksiin ortogonaalimatriiseja hyväksikäyttäen. Muuttujat määritellään tasoihin, jotka asetetaan tutkittavien parametrien mukaan. Koesuunnitelma muodostetaan siten, ettei muuttuja kohtaa toisia muuttujia kuin kerran. Tämä asettaa rajoituksen, jonka mukaan kahdella tasolla voidaan tutkia enintään kolmea muuttujaa, kolmella tasolla neljää ja neljällä tasolla viittä ja niin edelleen. Tämän seurauksena suoritettavat koemäärät ovat tasomäärä<sup>2</sup>. Tasomäärä on myös samalla keittotulosta kohden oleva koepisteiden lukumäärä.

Taguchin teorian mukaan ortogonaalimatriiseja käyttämällä päästään 90 % varmuudella samaan tulokseen kuin, jos kaikki kokeet tehtäisiin perinteisillä yksittäiskokeilla. On tosin otettava huomioon, että monen muuttujan kaikkien kombinaatioiden läpikäyminen yksittäiskokeina olisi kuitenkin käytännössä mahdotonta.

Tulosten tarkastelu tapahtuu laskemalla tutkittavan muuttujan samalla arvolla olevien tiettyjen keittotuloksien (esimerkiksi kappaluku) keskiarvo, jolloin saadaan yksi koepiste. Muut koepisteet lasketaan saman muuttujan eri arvoilla, jolloin muuttujalle saadaan tasomäärää vastaava koepisteiden lukumäärä. Saadut koepisteet ovat suoraan verrannollisia toisiinsa. Kaikille muuttujille lasketaan yhtäläiset koepisteet samalla tavalla (esimerkiksi kappaluvun suhteen) ja saadut arvot ovat vertailukelpoisia keskenään.



laskuesimerkki:

Koesuunnitelmassa tutkitaan kolmea keittotekijää kahdella tasolla

	Tutkittava muuttuja	Taso 1	Taso 2
1	Imeyt. sulfidikonsent.	20 gS/l	30 gS/l
2	H-tekijä	700	1000
3	Kok. alk. annos	22 %	23 %

Muodostettava koesuunnitelma:

Koe Nro.	Imeyt. Sulfidikonsent.	H-tekijä	Kok. alk. annos
Koe 1	20 gS/l	700	22 %
Koe 2	20 gS/l	1000	23 %
Koe 3	30 gS/l	1000	23 %
Koe 4	30 gS/l	700	22 %

Koesuunnitelman keitoista saadut kappaluvut:

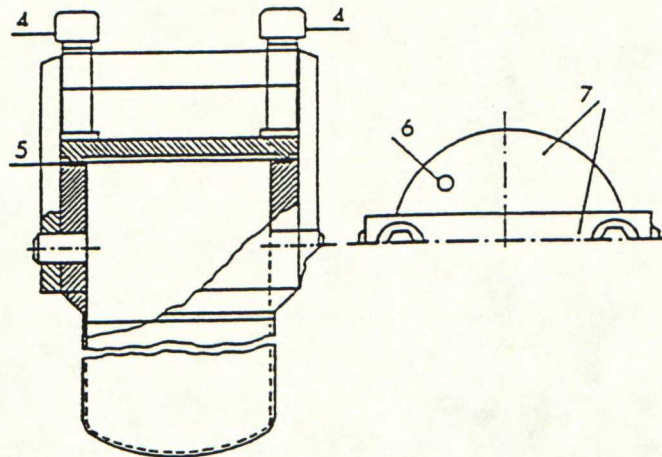
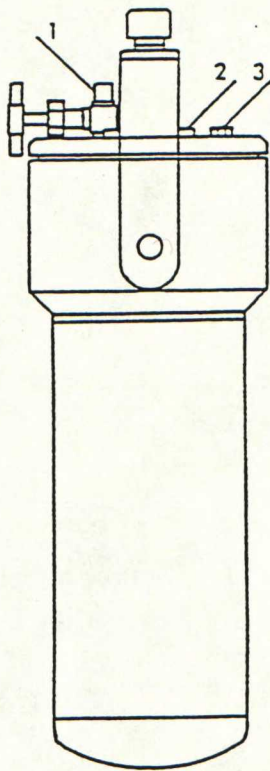
Koe Nro.	Kappa luku
Koe 1	16
Koe 2	14
Koe 3	13
Koe 4	15

Lasketaan saaduista tuloksista alkaliannoksen vaikutus kappaluvun suhteen, jolloin saadaan seuraavat koepisteet:

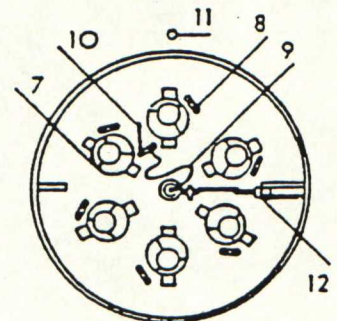
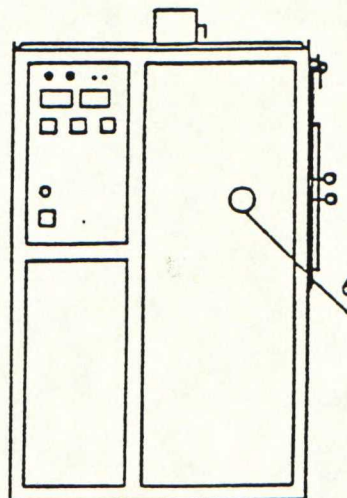
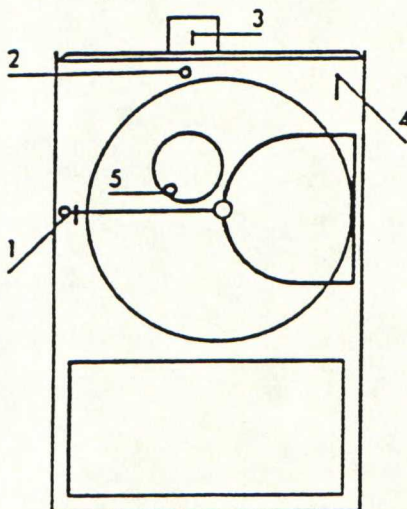
Alkaliannos	Laskettu koepiste
22 %	$(15+16)/2 = 15,5$
23 %	$(14+13)/2 = 13,5$

Sulfidikonsentraatiolle ja H-tekijälle lasketaan samalla periaatteella koepisteet kappaluvun suhteen. Lasketut arvot ovat vertailukelpoisia keskenään ja ne sijoitetaan kappaluku taulukkoon, josta voidaan lukea eri muuttujien vaikutukset. Yleensä tulokset käsitellään lisäksi tilastollisesti. Sama laskentaperiaate sovelletaan saantoihin, viskositeetteihin ja muihin määritettyihin keittotuloksiin.

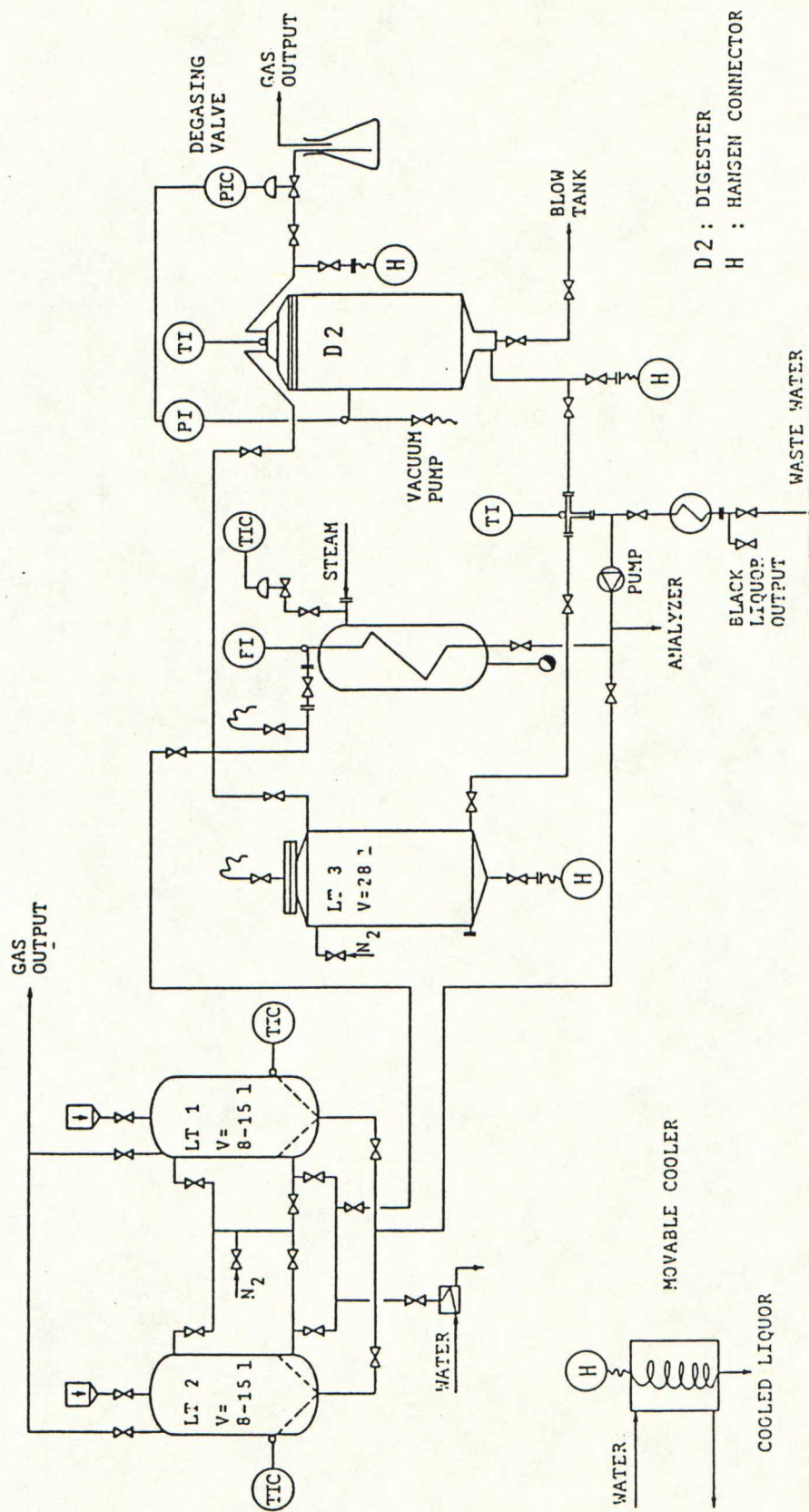




1. Näytteenottoventtiili
2. Kannen kiristyspultin alusta
3. Lämpötila-anturin tasku  
(vain pommi n:o 6:ssa)
4. Pommin kannen kiristyspultit
5. Kansitiiviste
6. Pommin kiinnityskohta pu tilla keittimeen
7. Pommin numero



- |                                |                                      |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Keitinpesän kannen lukitsin | 7. Pommin kiinnitysteline            |
| 2. Hönkäsäätö                  | 8. Pommin kiinnityshela              |
| 3. Hönkäsulku                  | 9. Pommin lämpötila-anturi           |
| 4. Vesijäähdytys               | 10. Lämpötila-anturin säilytyspidike |
| 5. Ilmajäähdytys               | 11. Keitinpesän pyörityskytkin       |
| 6. Kamion lämpömittari         | 12. Keitinpesän lukitus akseliin     |



LABORATORY COOKING EQUIPMENT



MÄÄRITYKSISSÄ KÄYTETYT STANDARDIT JA TYÖMENETELMÄT

# 1. STANDARDIT

Standardimenetelmä luettelo:

Massan kuiva-ainepitoisuus	SCAN-C	3:78
Kappaluku	SCAN-C	1:77
Viskositeetti	SCAN-CM	15:88
Kuidunpituus	KCL	220:86
Valko- ja Viherlipeän tehollinen alkali	SCAN-N	2:88
Sulfiditeetti	SCAN-N	2:63
ISO-vaaleus	SCAN-C	11:75



## 2. TYÖMENETELMÄT

### HAKKEEN KUIVA-AINEPITOISUUS

Noin 100 g kosteaa haketta punnitaan. Hake kuivataan lämpökaapissa 103°C:ssa 24 tuntia. Kuivattu hake jäähdytetään eksikaattorissa 45 min ja punnitaan. Kuiva-ainepitoisuus lasketaan kaavasta (1) ja ilmoitetaan yhden desimaalin tarkkuudella.

$$X = \frac{b-c}{a-c} * 100 \% \quad (1)$$

a = astian ja kostean hakkeen paino, g

b = astian ja kuivan hakkeen paino, g

c = tyhjän astian paino, g

X = kuiva-ainepitoisuus, %

### KOKONAISSAANTO

Hakemuodossa oleva massa lingotaan suljetussa linkopussissa. Lingottu massa hajotetaan homogenisaattorilla n. 20 min. Massa punnitaan pussissa, jonka paino vähennetään lukuarvosta. Massan kuiva-ainepitoisuus määritetään standardin SCAN-C 3:78 mukaan ja kokonaissaanto lasketaan kaavasta (2).

$$Y = \frac{X*m}{a} * 100 \% \quad (2)$$

X = massan kuiva-aine, %

m = massan märkäpaino, g

a = keittoon annosteltu abs. kuiva hakemäärä, g

Y = keittosaanto, %

Kuiduttamaton tai homogenisaattorilla hajotettu massa märkähajotetaan Wennberg märkähajottimella 10 min. Hajotettu massa lajitellaan Mänttä-tasolajittimella yksivaiheisesti 0,35 mm:n rakolevyllä. Rakolevyn läpäisevä massa otetaan talteen johtamalla sulppu linkoon. Rejekti otetaan talteen rakolevyn päältä ja kuivataan n.24 tuntia 103°C:ssa lämpökaapissa. Rejekti ilmoitetaan prosentteina puusta ja lasketaan kaavan (3) mukaan.

$$R = \frac{b-c}{a} * Y \quad (3)$$

a = lajiteltu abs. kuiva massamäärä, g  
 b = kuivatun rejektin ja astian paino, g  
 c = tyhjän astian paino, g  
 Y = massan keittosaanto, %

#### MUSTALIPEÄN TEHOLLINEN ALKALI

120 ml:n dekantterilasiin mitataan 40 ml tislattua vettä. Magneettisekoittaja käynnistetään. Tislattuun veteen pipetoidaan 3,0 ml (v ml) mustalipeää siten, että pipetin kärki on pinnan alapuolella. 5,0 ml BaCl<sub>2</sub>-liuosta (200 g/l) lisätään saostamaan karbonaatti-ionit liuoksesta. Liuos titrataan potentiometrisesti 0,1 M HCl-liuoksella ekvivalenttipisteeseen tai jos sellaista ei voida havaita pH-arvoon 11 (a ml). Tehollinen alkali (NaOH + 1/2Na<sub>2</sub>S) lasketaan kaavan (4) mukaan.

$$X = \frac{40*a*n}{v} \quad (4)$$

a = HCL:n kulutus pH 11, ml  
 n = HCL:n molaarisuus, M  
 v = näytteen tilavuus, ml  
 X = mustalipeän tehollinen alkali, gNaOH/l



**MUSTALIPEÄN SULFIDIPITOISUUS**

120 ml:n dekantterilasiin mitataan 40 ml tislattua vettä. Magneettisekottaja käynnistetään. Tislattuun veteen pipetoidaan 3,0 ml (v ml) mustalipeää siten, että pipetin kärki on pinnan alapuolella. 5,0 ml BaCl<sub>2</sub>-liuosta (200 g/l) lisätään saostamaan karbonaatti-ionit liuoksesta. Liuos titrataan potentiometrisesti 0,1 M HCl-liuoksella pH-arvoon 9 (a ml), jonka jälkeen lisätään 5 ml neutraaloitua formaldehydiä. Liuos titrataan uudelleen potentiometrisesti pH-arvoon 9 (b ml). Sulfidipitoisuus lasketaan kaavan (5) mukaan. Lipeiden sulfidipitoisuus mitataan samana päivänä, kuin keitto on suoritettu, jotta muutosta konsentraatiossa ei pääse tapahtumaan.

$$S = \frac{32 \cdot n \cdot (b - a)}{v} \quad (5)$$

a = HCL:n kulutus pH 9, ml  
 b = HCL:n kulutus pH 9, ml  
 n = HCL:n molaarisuus, M  
 v = näytteen tilavuus, ml  
 S = sulfidipitoisuus, gS/l

IMEITYKSEN VAIKUTUS KOIVUMASSAN KEITTOON  
KOESUUNNITELMA

TUTKITTAVA MUUTTUJA	TASO 1	TASO 2	TASO 3
Sulf.	Imeytyksen sulfididosis	20 g/l	65 g/l
Lisä.a.	Imeytyksen lisäaine	-	Poly S.
ALL.	Kok. Alkaliannos	22,0	24,0
Org.	Im. orgaaninen aine	0 g/l	40 g/l

Muut olosuhteet: Imeytys 20 min 120 °C:ssa, keiton tavoitekappa 15 (vakio H tekijä)

Hake Aänekosken koivuhake

Koe No:	Sulf. koe	Lisä.a. koe	ALL.	Org.	Alussa 1 2 3	k.a. 3	haj. 3	Lopussa 1 2 3	k.a. 3	haj. 3	Kappa
Koe 1	20 g/l	11	22	0 g/l	0,0	0,0	#####	16,0	16,0	#####	16,0
Koe 2	20 g/l	14	23	15 g/l	0,0	0,0	#####	14,0	14,0	#####	14,0
Koe 3	20 g/l	18	24	40 g/l	0,0	0,0	#####	15,0	15,0	#####	15,0
Koe 4	32,5 g/l	11	23	40 g/l	0,0	0,0	#####	16,0	16,0	#####	16,0
Koe 5	32,5 g/l	14	24	0 g/l	0,0	0,0	#####	13,0	13,0	#####	13,0
Koe 6	32,5 g/l	18	22	15 g/l	0,0	0,0	#####	14,0	14,0	#####	14,0
Koe 7	40 g/l	11	24	15 g/l	0,0	0,0	#####	13,5	13,5	#####	13,5
Koe 8	40 g/l	14	22	40 g/l	0,0	0,0	#####	16,5	16,5	#####	16,5
Koe 9	40 g/l	18	23	0 g/l	0,0	0,0	#####	11,5	11,5	#####	11,5
					0,0	0,0	0,00	14,4	1,64	k.a.	14,4

VASTE

Taso 1	Sulf.	Lisä.a.	ALL.	Org.	Lähtömaso k.a.	Hajonta 95 % luotettavuusvälillä 0,0 % ISO
Taso 2	15,0	15,2	15,5	13,5	0,0	
Taso 3	14,3	14,5	13,8	13,8	14,4	
ERO	13,8	13,5	13,8	15,8	20 g/l 15,0 40 g/l 14,3 65 g/l 13,8	
Valinta suurin on paras	1	1	1	3	-	Ennuste suurin on paras A B C D 0,6 0,8 1,1 1,4
Valinta pienin on paras	3	3	5	1	AQ Poly S.	Ennuste = 27,7 Ennuste pienin on paras A B C D -0,6 -0,9 -0,6 -0,9
Sulf.					22 15,5	Ennuste = 12,1
Lisä.a.					23 13,8	
ALL.					24 13,8	
Org.					0 g/l 13,5 15 g/l 13,8 40 g/l 15,8	

kappatason/H-tekijä  
11 = 144  
14 = 974  
18 = 773



# MCC-laskenta

Liite 7(1)

(mittaa haketta	5077,031	g)	
Haketta abs.kuiva	2900	g	
nestepuusuhte	5		
Kok. alkaliannos tehol	22	%	
alkali jako	65/15/20		
alkali imeytykseen EA (puusta)	14,3	% NaOH	
alkali keiton alkuun EA (puusta)	3,3	% NaOH	
Hakkeen kuiva-aine	57,12	%	
Vastavirta annostus 1l/5 min noin	16,5	g NaOH/l	
Kokonais nestemäärä	14500		
Kokonais alkaliannos imeytys	414,7	g	
Kokonais alkaliannos keiton alku	95,7	g	
Imeytyspuhtaus sulfiidi konsent.	25	g/l	puhdasta S
Imeytyksen haluttu oikea sulfidi konsentra	25,625	g/l	
<b>VALKOLIPEÄ</b>			
Valkoliipeän väkevyys tehol alk	115,59	g NaOH/l	
Valkoliipeän sulfiditeetti	42,12	%	
Valkoliipeän sulfidi konsent.	61,67533	g Na2S/l	
Valkoliipeän NaOH määrä	84,75233	g NaOH/l	
<b>MUSTALIPEÄ</b>			
Mustaliipeän väkevyys tehol alk	13	g NaOH/l	
Mustaliipeän sulfidi konsent.	26	g Na2S/l	
Mustaliipeän org.aine	225	g/l	
Imeytyksen org. aine	0	g/l	
<b>VIHERLIPEÄ</b>			
Viherliipeän väkevyys tehol alk	48,69	g NaOH/l	
Viherliipeän sulfidi konsent.	63,28	g Na2S/l	



65 % alk.lisäys, imeyt

Liite 7(2)

hake vesi	2177,031	ml	
valkolipeää imeytykseen	2130,046	ml (> 0)	
mustalipeää imeytykseen	0	ml (> = 0)	
<b>viherlipeän lisäys</b>	<b>3450,424</b>	ml	
vesi lisäys imeytykseen	5904,573	ml (> 0)	
Mustalipeän kokonais alkali imeyt	0	g	
Viherlipeän kokonais alkali imeyt	168,488	g	
Valkolipeän kokonais alkali imeyt	246,212	g	
Imeytyksen nestemäärä yht.	13672,07	ml	
puhdasta NaOH:ta imeytyksessä (valk.lip)	180,5263	g	
halutaan yht sulfidia imeytyksessä	350,3469	g	
sulfidia yht imeytyksessä	350,3469	g	
<b>sulfidi määrien ero</b>	<b>-5,7E-14</b>	<b>g, (pitää olla = 0) säätely viherlip:llä (Goal Seek)</b>	

15 % alk.lisäys

<b>ANNOSTELTAVA LIPEÄ</b>			
Annosteltavan lipeän NaOH konsent	84,75233	g NaOH/l	
Annosteltavan lipeän sulfidi konsent	61,67533	g Na2S/l	
Lipeän väkevyys tehol alk	115,59	g NaOH/l	
Lipeän sulfiditeetti	42,12	%	
Lipeää keiton alkuun	827,9263	ml	
nestettä yhteensä imeytys + keit alku	14500	ml (tarkistus)	
	14500	ml (tarkistus)	



**20 % alk vastav. vaihe**

Liite 7(3)

yht puhd. sulfidia yht ennen vastav. vaihe	401,4095	g NaOH:na	
, josta NaSH:ta	200,7048	g NaOH:na	
yht puhd NaOH:ta ennen vastav. vaihetta	250,695	g NaOH:na	
yht teholl alkalia ennen vastav. vaihetta	451,3998	g NaOH:na	
kok. nestemäärä	14500	ml	
	14500	ml (tarkistus)	
<b>ANNOSTELTAVA LIPEÄ</b>			
(Teholl alkaliannos 30 l	16,5	g/l)	
Annosteltavan lipeän NaOH konsent	84,75233	g NaOH/l	
Annosteltavan lipeän sulfidi konsent	61,67533	g Na <sub>2</sub> S/l	
Lipeän väkevyys teholl alk	115,59	g NaOH/l	
Lipeän sulfiditeetti	42,12	%	
syrjäytyslipeän tilavuus, 1l/5min = lisäys k	30	l (kertaa)	
syrjäytys lipeässä puhdasta NaOH:ta	12,09805	g NaOH/l	
syrjäytyslipeässä puhdasta sulfidia	8,803902	g NaOH/l	
, josta NaSH:ta	4,401951	g NaOH/l	
<b>KONSENTRAATIOIDEN PUHDAS LAIMENNUS MUUTOS, ILMAN KULUTUKSIA</b>			
Tehollista alkalia alussa	31,13102	g NaOH/l	
Tehollista alkalia lopussa	18,21493	g NaOH/l	
Puhdasta sulfidia alussa	27,68341	g NaOH/l	
, josta NaSH:ta	13,84171	g NaOH/l	
Puhdasta sulfidia lopussa	11,01681	g NaOH/l	
, josta NaSH:ta	5,508406	g NaOH/l	
ja NaOH:ta	5,508406	g NaOH/l	

Additional setup for experiment # 1 :

Enter results for the 1 trial(s) for this experiment]

Title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon

Sulfidikonsetr.	25.0 g/l	_____	_____	_____	_____	_____
H-tekijä	H=1442	_____	_____	_____	_____	_____
Tehollinen alk.	22 % (NaOH)	_____	_____	_____	_____	_____
Org. aineen lis.	0 g/l	_____	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____	_____

Date: \_\_\_\_\_ Experiment performed by: \_\_\_\_\_

Comment: \_\_\_\_\_

Additional setup for experiment # 2 :

Enter results for the 1 trial(s) for this experiment]

Title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon

Sulfidikonsetr.	25.0 g/l	_____	_____	_____	_____	_____
H-tekijä	H=974	_____	_____	_____	_____	_____
Tehollinen alk.	23 % (NaOH)	_____	_____	_____	_____	_____
Org. aineen lis.	15 g/l	_____	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____	_____

Date: \_\_\_\_\_ Experiment performed by: \_\_\_\_\_

Comment: \_\_\_\_\_

Additional setup for experiment # 3 :

Enter results for the 1 trial(s) for this experiment]

Title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon

Sulfidikonsetr.	25.0 g/l	_____	_____	_____	_____	_____
H-tekijä	H=773	_____	_____	_____	_____	_____
Tehollinen alk.	24 % (NaOH)	_____	_____	_____	_____	_____
Org. aineen lis.	40 g/l	_____	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____	_____

Date: \_\_\_\_\_ Experiment performed by: \_\_\_\_\_

Comment: \_\_\_\_\_



Conditional setup for experiment # 4 :

Enter results for the 1 trial(s) for this experiment]

Title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon

Sulfidikonsetr.	32.5 g/l	_____	_____	_____	_____
H-tekijä	H=1442	_____	_____	_____	_____
Tehollinen alk.	23 % (NaOH)	_____	_____	_____	_____

Org. aineen lis.	40 g/l	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____

Date: \_\_\_\_\_ Experiment performed by: \_\_\_\_\_

Comment: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Conditional setup for experiment # 5 :

Enter results for the 1 trial(s) for this experiment]

Title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon

Sulfidikonsetr.	32.5 g/l	_____	_____	_____	_____
H-tekijä	H=974	_____	_____	_____	_____
Tehollinen alk.	24 % (NaOH)	_____	_____	_____	_____

Org. aineen lis.	0 g/l	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____

Date: \_\_\_\_\_ Experiment performed by: \_\_\_\_\_

Comment: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Conditional setup for experiment # 6 :

Enter results for the 1 trial(s) for this experiment]

Title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon

Sulfidikonsetr.	32.5 g/l	_____	_____	_____	_____
H-tekijä	H=773	_____	_____	_____	_____
Tehollinen alk.	22 % (NaOH)	_____	_____	_____	_____

Org. aineen lis.	15 g/l	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____

Date: \_\_\_\_\_ Experiment performed by: \_\_\_\_\_

Comment: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Conditional setup for experiment # 7 :

Enter results for the 1 trial(s) for this experiment]

Title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon

Sulfidikonsetr.	40.0 g/l	_____	_____	_____	_____
H-tekijä	H=1442	_____	_____	_____	_____
Tehollinen alk.	24 % (NaOH)	_____	_____	_____	_____

Org. aineen lis.	15 g/l	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____

Date: \_\_\_\_\_ Experiment performed by: \_\_\_\_\_

Comment: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Conditional setup for experiment # 8 :

Enter results for the 1 trial(s) for this experiment]

Title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon

Sulfidikonsetr.	40.0 g/l	_____	_____	_____	_____
H-tekijä	H=974	_____	_____	_____	_____
Tehollinen alk.	22 % (NaOH)	_____	_____	_____	_____

Org. aineen lis.	40 g/l	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____

Date: \_\_\_\_\_ Experiment performed by: \_\_\_\_\_

Comment: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Conditional setup for experiment # 9 :

Enter results for the 1 trial(s) for this experiment]

Title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon

Sulfidikonsetr.	40.0 g/l	_____	_____	_____	_____
H-tekijä	H=773	_____	_____	_____	_____
Tehollinen alk.	23 % (NaOH)	_____	_____	_____	_____

Org. aineen lis.	0 g/l	_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____
		_____	_____	_____	_____

Date: \_\_\_\_\_ Experiment performed by: \_\_\_\_\_

Comment: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



## D E S C R I P T I O N   O F   E X P E R I M E N T

title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon  
sample: Kappaluku  
procedure: TKK:n pakkokierto-keitin, MCC-prosessin simulointi  
comment: S.Issakainen 8/93-3/94  
          \KAPPA.LAB

Standard Orthogonal Array Model Used: L9-3-4

1.	Label	Descrip of factor	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
A	Sulfidikonsetr.		25.0 g/l	32.5 g/l	40.0 g/l	
B	H-tekijä		H=1442	H=974	H=773	
C	Tehollinen alk.		22 % (NaOH)	23 % (NaOH)	24 % (NaOH)	
D	Org. aineen lis.		0 g/l	15 g/l	40 g/l	

EXPERIMENT RESULTS  
[ 1 Trial(s) per Experiment ]

Trial # 1	
per # 1 :	10.9
per # 2 :	15.2
per # 3 :	15.8
per # 4 :	11.7
per # 5 :	14.8
per # 6 :	15.1
per # 7 :	10.8
per # 8 :	16
per # 9 :	15.6



A N A L Y S I S      O F      V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	2	.1	-	-	.1	.29 %
	2	36.7	-	-	36.7	96.17 %
	2	.2	-	-	.2	.53 %
	2	1.2	-	-	1.2	3.1 %
	0	0	0	-	0	0 %
Total	8	38.2				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]  
 = 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

muutoksen vaikutus koivumassan keittoon  
 Number of experiments = 9  
 Sum = 125.9

Correction Factor = 1761.2  
 Sum of sqs = 38.2

ANALYSIS OF VARIATION						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	( 2)	( .1)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	2	36.7	18.4	262.4	36.6	95.8 %**
	( 2)	( .2)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	2	1.2	.6	8.45	1	2.73 %*
	4	.3	.1		.6	1.47 %
Total	8	38.2				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]

Insignificant factors pooled at 1 %

= 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

heytyksen vaikutus koivumassan keittoon

Number of experiments = 9

Sum = 125.9

Correction Factor = 1761.2

Sum of sqs = 38.2



---

 RESPONSE TABLE
 

---

Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	41.9	33.4	42	41.3
LEVEL 2	41.6	46	42.5	41.1
LEVEL 3	42.4	46.5	41.4	43.5

---

 RESPONSE TABLE (AVERAGES)
 

---

Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	14	11.1	14	13.8
LEVEL 2	13.9	15.3	14.2	13.7
LEVEL 3	14.1	15.5	13.8	14.5

---

 MAIN EFFECTS ANALYSIS
 

---

keuhkyksen vaikutus koivumassan keittoon  
 Quality Characteristic: ... the smaller the better ...

Significant Factors	Optimum Settings	Level #	Contribution
H-tekijä	H=1442	1	11.1
Org. aineen lis.	15 g/l	2	13.7
Total Contribution from significant factors =			24.8
Average Total for all results =			14
Estimate of average result (optimum) =			10.8

-----  
D E S C R I P T I O N     O F     E X P E R I M E N T  
-----

title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon  
material: Viskositeetti  
procedure: TKK:n pakkokiertokeitin, MCC-prosessin simulointi  
comment: S.Issakainen 8/93-3/94  
          \VISKO.LAB

Standard Orthogonal Array Model Used: L9-3-4  
-----

1.	Label	Descrip of factor	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
A	Sulfidikonsetr.		25.0 g/l	32.5 g/l	40.0 g/l	
B	H-tekijä		H=1442	H=974	H=773	
C	Tehollinen alk.		22 % (NaOH)	23 % (NaOH)	24 % (NaOH)	
D	Org. aineen lis.		0 g/l	15 g/l	40 g/l	

-----



EXPERIMENT RESULTS  
[ 1 Trial(s) per Experiment ]

Trial # 1	
per # 1 :	1294
per # 2 :	1350
per # 3 :	1325
per # 4 :	1260
per # 5 :	1340
per # 6 :	1415
per # 7 :	1213
per # 8 :	1357
per # 9 :	1422

ANALYSIS OF VARIATION						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	2	352.7	-	-	352.7	.96 %
	2	27516.7	-	-	27516.7	74.72 %
	2	6690.7	-	-	6690.7	18.17 %
	2	2264	-	-	2264	6.15 %
	0	0	0	-	0	0 %
Total	8	36824				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]  
 = 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

keuhetyksen vaikutus koivumassan keittoon  
 Number of experiments = 9  
 m = 11976

Correction Factor = 15936064  
 Sum of sqs = 36824



A N A L Y S I S      O F      V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	( 2)	( 352.7)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	2	27516.7	13758.3	78.02	27164	73.77 %*
	2	6690.7	3345.3	18.97	6338	17.21 %
	2	2264	1132	6.42	1911.3	5.19 %
	2	352.7	176.3		1410.7	3.83 %
Total	8	36824				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]

Insignificant factors pooled at 1 %

= 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

heytyksen vaikutus koivumassan keittoon

umber of experiments = 9

um = 11976

Correction Factor = 15936064

Sum of sqs = 36824

A N A L Y S I S       O F       V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	( 2)	( 352.7)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	2	27516.7	13758.3	21.03	26208.3	71.17 %**
	2	6690.7	3345.3	5.11	5382.3	14.62 %
	( 2)	( 2264)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	4	2616.7	654.2		5233.3	14.21 %
Total	8	36824				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]

Insignificant factors pooled at 10 %

= 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

heytyksen vaikutus koivumassan keittoon

umber of experiments = 9

um = 11976

Correction Factor = 15936064

Sum of sqs = 36824



## R E S P O N S E      T A B L E

Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	3969	3767	4066	4056
LEVEL 2	4015	4047	4032	3978
LEVEL 3	3992	4162	3878	3942

## R E S P O N S E      T A B L E      ( A V E R A G E S )

Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	1323	1255.7	1355.3	1352
LEVEL 2	1338.3	1349	1344	1326
LEVEL 3	1330.7	1387.3	1292.7	1314

## M A I N      E F F E C T S      A N A L Y S I S

meityksen vaikutus koivumassan keittoon  
 Quality Characteristic: ... the bigger the better ...

Significant Factors	Optimum Settings	Level #	Contribution
H-tekijä	H=773	3	1387.3
Tehollinen alk.	22 % (NaOH)	1	1355.3
Org. aineen lis.	0 g/l	1	1352
Total Contribution from significant factors =			4094.6
Average Total for all results =			1330.7
Estimate of average result (optimum) =			1433.3

## D E S C R I P T I O N     O F     E X P E R I M E N T

title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon  
material: Vastavirtavaiheen jäännösalkali (gNaOH/l)  
procedure: TKK:n pakkokiertokeitin, MCC-prosessin simulointi  
comment: S.Issakainen 8/93-3/94  
          \VV\_JALK.LAB

Standard Orthogonal Array Model Used: L9-3-4

1. Label	Descrip of factor	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
A	Sulfidikonsetr.	25.0 g/l	32.5 g/l	40.0 g/l	
B	H-tekijä	H=1442	H=974	H=773	
C	Tehollinen alk.	22 % (NaOH)	23 % (NaOH)	24 % (NaOH)	
D	Org. aineen lis.	0 g/l	15 g/l	40 g/l	



EXPERIMENT RESULTS  
[ 1 Trial(s) per Experiment ]

Trial # 1	
per # 1 :	6.05
per # 2 :	5.71
per # 3 :	7.03
per # 4 :	7.86
per # 5 :	6.29
per # 6 :	4.15
per # 7 :	8.36
per # 8 :	5.2
per # 9 :	3.92

A N A L Y S I S      O F      V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	2	.29	-	-	.29	1.57 %
	2	9.06	-	-	9.06	48.66 %
	2	6.82	-	-	6.82	36.63 %
	2	2.45	-	-	2.45	13.14 %
	0	0	0		0	0 %
Total	8	18.61				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]  
 = 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

meityksen vaikutus koivumassan keittoon  
 number of experiments = 9  
 sum = 54.57

Correction Factor = 330.88  
 Sum of sqs = 18.61



A N A L Y S I S       O F       V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	( 2)	( .29)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	2	9.05	4.53	30.16	8.75	47.04 %*
	2	6.81	3.41	22.7	6.51	35 %
	2	2.44	1.22	8.13	2.14	11.51 %
	2	.3	.15		1.2	6.45 %
Total	8	18.61				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]  
Insignificant factors pooled at 2 %  
= 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

heytyksen vaikutus koivumassan keittoon  
Number of experiments = 9                      Correction Factor = 330.88  
Sum = 54.57                                      Sum of sqs = 18.61

---

 R E S P O N S E      T A B L E
 

---

Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	18.79	22.27	15.4	16.26
LEVEL 2	18.3	17.2	17.49	18.22
LEVEL 3	17.48	15.1	21.68	20.09

---



---

 R E S P O N S E      T A B L E      ( A V E R A G E S )
 

---

Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	6.26	7.42	5.13	5.42
LEVEL 2	6.1	5.73	5.83	6.07
LEVEL 3	5.83	5.03	7.23	6.7

---



---

 M A I N      E F F E C T S      A N A L Y S I S
 

---

-tehtävien vaikutus koivumassan keittoon  
 Quality Characteristic: ... the bigger the better ...

---

Significant Factors	Optimum Settings	Level #	Contribution
H-tekijä	H=1442	1	7.42
Tehollinen alk.	24 % (NaOH)	3	7.23
Org. aineen lis.	40 g/l	3	6.7
Total Contribution from significant factors =			21.35
Average Total for all results =			6.06
Estimate of average result (optimum) =			9.22



## D E S C R I P T I O N     O F     E X P E R I M E N T

title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon  
pal: Keitossa kulunut tehollinen alkali (%)  
procedure: TKK:n pakkokiertokeitin, MCC-prosessin simulointi  
comment: S.Issakainen 8/93-3/94  
          \ALK\_KUL.LAB

Standard Orthogonal Array Model Used: L9-3-4

ol.	Label	Descrip of factor	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
1	A	Sulfidikonsetr.	25.0 g/l	32.5 g/l	40.0 g/l	
2	B	H-tekijä	H=1442	H=974	H=773	
3	C	Tehollinen alk.	22 % (NaOH)	23 % (NaOH)	24 % (NaOH)	
4	D	Org. aineen lis.	0 g/l	15 g/l	40 g/l	

EXPERIMENT RESULTS  
[ 1 Trial(s) per Experiment ]

Trial # 1

Experiment # 1 : 27.3

Experiment # 2 : 24.3

Experiment # 3 : 22.9

Experiment # 4 : 27.1

Experiment # 5 : 25.5

Experiment # 6 : 21.5

Experiment # 7 : 28.6

Experiment # 8 : 23.2

Experiment # 9 : 22.9



A N A L Y S I S       O F       V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	2	.1	-	—	.1	.13 %
	2	42.1	-	—	42.1	88.86 %
	2	4.2	-	—	4.2	8.81 %
	2	1	-	—	1	2.2 %
	0	0	0		0	0 %
Total	8	47.4				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]  
= 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

keuhkeksen vaikutus koivumassan keittoon  
number of experiments = 9  
sum = 223.3

Correction Factor = 5540.3  
Sum of sqs = 47.4

A N A L Y S I S      O F      V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	( 2 )	( .1 )	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	2	42.1	21.1	4213	42.1	88.86 ***
	2	4.2	2.1	419.67	4.2	8.83 **
	2	1.1	.5	106.33	1.1	2.22 **
	2	0	0		0	.08 %
Total	8	47.4				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]

Insignificant factors pooled at 2 %

= 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

meityksen vaikutus koivumassan keittoon

number of experiments = 9

um = 223.3

Correction Factor = 5540.3

Sum of sqs = 47.4



---

 R E S P O N S E      T A B L E
 

---

Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	74.5	83	72	75.7
LEVEL 2	74.1	73	74.3	74.4
LEVEL 3	74.7	67.3	77	73.2

---



---

 R E S P O N S E      T A B L E      ( A V E R A G E S )
 

---

Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	24.8	27.7	24	25.2
LEVEL 2	24.7	24.3	24.8	24.8
LEVEL 3	24.9	22.4	25.7	24.4

---



---

 M A I N      E F F E C T S      A N A L Y S I S
 

---

keuhkyksen vaikutus koivumassan keittoon  
 Quality Characteristic: ... the bigger the better ...

---

Significant Factors	Optimum Settings	Level #	Contribution
H-tekijä	H=1442	1	27.7
Tehollinen alk.	24 % (NaOH)	3	25.7
Org. aineen lis.	0 g/l	1	25.2
Total Contribution from significant factors =			78.6
Average Total for all results =			24.8
Estimate of average result (optimum) =			29

## D E S C R I P T I O N   O F   E X P E R I M E N T

tle: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon  
al: Keiton jäännösalkali (gNaOH/l)  
cedure: TKK:n pakkokiertokeitin, MCC-prosessin simulointi  
mment: S.Issakainen 8/93-3/94  
          \K\_JALK.LAB

andard Orthogonal Array Model Used: L9-3-4

1. Label	Descrip of factor	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
A	Sulfidikonsetr.	25.0 g/l	32.5 g/l	40.0 g/l	
B	H-tekijä	H=1442	H=974	H=773	
C	Tehollinen alk.	22 % (NaOH)	23 % (NaOH)	24 % (NaOH)	
D	Org. aineen lis.	0 g/l	15 g/l	40 g/l	



E X P E R I M E N T                      R E S U L T S  
[ 1 Trial(s) per Experiment ]

-----  
Trial # 1  
-----

per # 1 :            9.19

.....  
per # 2 :            7.69

.....  
per # 3 :            8.2

.....  
per # 4 :            10.09

.....  
per # 5 :            8.39

.....  
per # 6 :            5.52

.....  
per # 7 :            11.14

.....  
per # 8 :            7.12

.....  
per # 9 :            5.65  
.....

A N A L Y S I S      O F      V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	2	.28	-	-	.28	1 %
	2	20.99	-	-	20.99	74.24 %
	2	6.21	-	-	6.21	21.95 %
	2	.79	-	-	.79	2.8 %
	0	0	0		0	0 %
Total	8	28.27				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]  
 = 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

keuhkeksen vaikutus koivumassan keittoon  
 Number of experiments = 9  
 m = 72.99

Correction Factor = 591.95  
 Sum of sqs = 28.27



A N A L Y S I S      O F      V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	( 2 )	( .28 )	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	2	20.99	10.49	38.99	20.45	72.34 %**
	2	6.21	3.1	11.53	5.67	20.05 %*
	( 2 )	( .79 )	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	4	1.08	.27		2.15	7.62 %
Total	8	28.27				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]

Insignificant factors pooled at 5 %

= 95% Confidence      \*\* = 99% Confidence      \*\*\* = 99.5% Confidence

neytyksen vaikutus koivumassan keittoon

umber of experiments = 9

um = 72.99

Correction Factor = 591.95

Sum of sqs = 28.27

---

 R E S P O N S E      T A B L E
 

---

Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	25.08	30.42	21.83	23.23
LEVEL 2	24	23.2	23.43	24.35
LEVEL 3	23.91	19.37	27.73	25.41

---



---

 R E S P O N S E      T A B L E      ( A V E R A G E S )
 

---

Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	8.36	10.14	7.28	7.74
LEVEL 2	8   7.73	7.81	8.12	LEVEL 3
LEVEL 3	7.97	6.46	9.24	8.47

---



---

 M A I N      E F F E C T S      A N A L Y S I S
 

---

meytöksen vaikutus koivumassan keittoon  
 Quality Characteristic: ... the bigger the better ...

---

Significant Factors	Optimum Settings	Level #	Contribution
H-tekijä	H=1442	1	10.14
Tehollinen alk.	24 % (NaOH)	3	9.24
Total Contribution from significant factors =			19.38
Average Total for all results =			8.11
Estimate of average result (optimum) =			11.27



## D E S C R I P T I O N     O F     E X P E R I M E N T

title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon  
pal: Keiton jäännösalkalin sulfidikonsentraatio (gS/l)  
procedure: TKK:n pakkokiertokeitin, MCC-prosessin simulointi  
comment: S.Issakainen 8/93-3/94  
          \KJA\_SKON.LAB

Standard Orthogonal Array Model Used: L9-3-4

1.	Label	Descrip of factor	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
1	A	Sulfidikonsetr.	25.0 g/l	32.5 g/l	40.0 g/l	
2	B	H-tekijä	H=1442	H=974	H=773	
3	C	Tehollinen alk.	22 % (NaOH)	23 % (NaOH)	24 % (NaOH)	
4	D	Org. aineen lis.	0 g/l	15 g/l	40 g/l	

E X P E R I M E N T                      R E S U L T S  
[ 1   Trial(s) per Experiment ]

Trial # 1

xper # 1 :            4.48

xper # 2 :            5.41

xper # 3 :            6.01

xper # 4 :            6.35

xper # 5 :            6.83

xper # 6 :            7.61

xper # 7 :            7.25

xper # 8 :            8.97

xper # 9 :            9.38



A N A L Y S I S      O F      V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	2	15.68	-	—	15.68	77.5 %
	2	4.13	-	—	4.13	20.43 %
	2	.23	-	—	.23	1.13 %
	2	.19	-	—	.19	.94 %
	0	0	0		0	0 %
Total	8	20.23				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]  
 = 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

muutoksen vaikutus koivumassan keittoon  
 Number of experiments = 9  
 Sum = 62.29

Correction Factor = 431.12  
 Sum of sqs = 20.23

A N A L Y S I S      O F      V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	2	15.68	7.84	74.34	15.47	76.46 ***
	2	4.13	2.07	19.58	3.92	19.37 **
( 2)	( .22)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
( 2)	( .19)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
4	.42	.11			.84	4.17 %
Total	8	20.23				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]

Insignificant factors pooled at 5 %

= 95% Confidence      \*\* = 99% Confidence      \*\*\* = 99.5% Confidence

heytyksen vaikutus koivumassan keittoon

number of experiments = 9

um = 62.29

Correction Factor = 431.12

Sum of sqs = 20.23



R E S P O N S E                      T A B L E				
Factor:	A	B	C	D
VEL 1	15.9	18.08	21.06	20.69
VEL 2	20.79	21.21	21.14	20.27
VEL 3	25.6	23	20.09	21.33
R E S P O N S E                      T A B L E                      ( A V E R A G E S )				
Factor:	A	B	C	D
VEL 1	5.3	6.03	7.02	6.9
VEL 2	6.93	7.07	7.05	6.76
VEL 3	8.53	7.67	6.7	7.11
M A I N                      E F F E C T S                      A N A L Y S I S				

vaikutuksen vaikutus koivumassan keittoon  
Quality Characteristic: ... the bigger the better ...

Significant Factors	Optimum Settings	Level #	Contribution
Sulfidikonsetr.	40.0 g/l	3	8.53
H-tekijä	H=773	3	7.67
Total Contribution from significant factors =			16.2
Average Total for all results =			6.92
Estimate of average result (optimum) =			9.28

---

 D E S C R I P T I O N      O F      E X P E R I M E N T
 

---

Title: Imeytyksen vaikutus koivumassan keittoon  
 Goal: Vastavirtavaiheen jäännösalkalin sulfidikons. (gS/l)  
 Procedure: TKK:n pakkokiertokeitin, MCC-prosessin simulointi  
 Comment: S.Issakainen 8/93-3/94  
           \VV\_SKONS.LAB

Standard Orthogonal Array Model Used: L9-3-4

---

1.	Label	Descrip of factor	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
	A	Sulfidikonsetr.	25.0 g/l	32.5 g/l	40.0 g/l	
	B	H-tekijä	H=1442	H=974	H=773	
	C	Tehollinen alk.	22 % (NaOH)	23 % (NaOH)	24 % (NaOH)	
	D	Org. aineen lis.	0 g/l	15 g/l	40 g/l	

---



EXPERIMENT RESULTS  
[ 1 Trial(s) per Experiment ]

Trial # 1	
per # 1 :	2.54
per # 2 :	4.57
per # 3 :	5.8
per # 4 :	3.61
per # 5 :	5.12
per # 6 :	6.24
per # 7 :	4.27
per # 8 :	6.4
per # 9 :	7.68

A N A L Y S I S      O F      V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	2	5.03	-	—	5.03	25.31 %
	2	14.65	-	—	14.65	73.72 %
	2	.1	-	—	.1	.51 %
	2	.09	-	—	.09	.46 %
	0	0	0		0	0 %
Total	8	19.87				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]  
 = 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

heytyksen vaikutus koivumassan keittoon

umber of experiments = 9

um = 46.23

Correction Factor = 237.47

Sum of sqs = 19.87



A N A L Y S I S      O F      V A R I A T I O N						
Factor	Df	Sums of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	2	5.03	2.51	50.64	4.93	24.8 %**
	2	14.64	7.32	147.52	14.55	73.2 %**
	( 2)	( .1)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	( 2)	( .09)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	4	.2	.05		.4	2 %
Total	8	19.87				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]

Insignificant factors pooled at 1 %

= 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

heytyksen vaikutus koivumassan keittoon

umber of experiments = 9

um = 46.23

Correction Factor = 237.47

Sum of sqs = 19.87

R E S P O N S E      T A B L E				
Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	12.91	10.42	15.18	15.34
LEVEL 2	14.97	16.09	15.86	15.08
LEVEL 3	18.35	19.72	15.19	15.81

R E S P O N S E      T A B L E      ( A V E R A G E S )				
Factor:	A	B	C	D
LEVEL 1	4.3	3.47	5.06	5.11
LEVEL 2	4.99	5.36	5.29	5.03
LEVEL 3	6.12	6.57	5.06	5.27

M A I N      E F F E C T S      A N A L Y S I S

heytyksen vaikutus koivumassan keittoon  
Quality Characteristic: ... the bigger the better ...

Significant Factors	Optimum Settings	Level #	Contribution
Sulfidikonsetr.	40.0 g/l	3	6.12
H-tekijä	H=773	3	6.57
Total Contribution from significant factors =			12.69
Average Total for all results =			5.14
Estimate of average result (optimum) =			7.55



---

 PLAN OF EXPERIMENT
 

---

koivumassan keittoon

simulointi

simulointi, MCC-prosessin simulointi

8/93-3/94

LAB

Array Model Used: L9-3-4

---

	factor	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
A	alkal. konsentr.	25.0 g/l	32.5 g/l	40.0 g/l	
B	alkal. lis.	H=1442	H=974	H=773	
C	alkal. alk.	22 % (NaOH)	23 % (NaOH)	24 % (NaOH)	
D	alkal. aineen lis.	0 g/l	15 g/l	40 g/l	

---

E X P E R I M E N T      R E S U L T S  
[ 1 Trial(s) per Experiment ]

Trial : 1	
xper # 1	51.01
xper # 2 :	52.81
xper # 3 :	52.78
xper # 4 :	51.32
xper # 5 :	52.28
xper # 6 :	53.95
xper # 7 :	49.29
xper # 8 :	52.88
xper # 9 :	53.93



ANALYSIS OF VARIATION					
	Sum of Squares	Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)
	.69)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
	13.01	9.01	42.76	17.59	82.81 %**
	3.39	1.19	5.67	1.97	9.26 %
	(.17)	(pooled)	(pooled)	(pooled)	(pooled)%
4	.84	.21		1.68	7.93 %
Total 8	21.24				100.00 %

Note: Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]

Insignificant factors pooled at 5 %

= 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

meityksen vaikutus koivumassan keittoon

umber of experiments = 9

um = 469.25

Correction Factor = 24466.17

Sum of sqs = 21.24

---

 ANALYSIS OF VARIATION
 

---

		Variance	F-Ratio	Pure Sum of Sqs.	P(%)	
		-	-	.68	3.22	%
		-	-	18.01	84.79	%
		-	-	2.38	11.22	%
		-	-	.16	.77	%
	0	0		0	0	%
					100.00	%
total	9	21.24				

Note. Insignificant factors are pooled and indicated by parenthesis.]  
 = 95% Confidence    \*\* = 99% Confidence    \*\*\* = 99.5% Confidence

muutoksen vaikutus koivumassan keittoon  
 number of experiments = 9  
 sum = 469.25

Correction Factor = 24466.17  
 Sum of sqs = 21.24



---

 RESPONSE TABLE
 

---

B	C	D
150.62	156.84	156.22
157.97	158.06	156.05
160.66	154.35	156.98

---



---

 RESPONSE TABLE (AVERAGES)
 

---

	A	B	C	D
LEVEL 1	51.37	50.21	52.28	52.07
LEVEL 2	51.52	52.66	52.69	52.02
LEVEL 3	52.03	53.55	51.45	52.33

---



---

 MAIN EFFECTS ANALYSIS
 

---

H-meytyksen vaikutus koivumassan keittoon  
 Quality Characteristic: ... the bigger the better ...

---

Significant Factors	Optimum Settings	Level #	Contribution
H-tekijä	H=773	3	53.55
Tehollinen alk.	23 % (NaOH)	2	52.69
Total Contribution from significant factors =			106.24
Average Total for all results =			52.14
Estimate of average result (optimum) =			54.1

LUKUS 82 KPL

TEKNILLINEN KORKEAKOULU  
Puunjalostustekniikan laitos  
Kirjasto